PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

Nr. 2/3 — 15. Februar 1941 — Redaktionsschluß für Nr. 5 am 15. Februar 1941 — 42. Jahrgang

INHALT:

Abhandlungen:

R. Jaeger und K. G. Zimmer, Über Strahlenschutz und Strahlenschutzmessungen. S. 25.

O. Schmidt, Beiträge zum aromatischen Problem: Die Dichteverteilung und Nullpunktenergie der Leitungselektronen des Graphits. S. 36.

J. Stark, Entgegengesetzte axiale Einstellungen von Atomen im elektrischen Feld. S. 45.

F. H. Müller, Eine einfache Apparatur zur Messung der Diffusion von Gasen durch Folien. (Zur Diffusion von Gasen durch hochpolymere Stoffe I.) S. 48.

J. Tagger, Bestimmung der Kapillaritätskonstante mit der „Mohr"schen Waage. S. 53.

W. Kolhörster, Der Tagesgang der Höhenstrahlung. S. 55.

Besprechungen:

J. M. Bijvoet, N. H. Kolkmeijer, C. H. Mac Gillavry, Röntgenanalyse von Kristallen. S. 58.

W. Hanle, Künstliche Radioaktivität und ihre kernphysikalischen Grundlagen. S. 58.

G. Jander und H. Spandau, Kurzes Lehrbuch der anorganischen Chemie. S. 58.

B. Lange, Die Photoelemente und ihre Anwendung. S. 59.

E. Lübcke, Schallabwehr im Bau- und Maschinenwesen. S. 59.

G. Wassermann, Texturen metallischer Werkstoffe. S. 59.

F. Raaz und H. Tertsch, Geometrische Kristallographie und Kristalloptik und deren Arbeitsmethoden. S. 60.

Nachrichten. S. 60.

ABHANDLUNGEN

Über Strahlenschutz und Strahlenschutzmessungen[1])

Von R. Jaeger und K. G. Zimmer

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt, Berlin-Charlottenburg, und der Genetischen Abteilung des Kaiser-Wilhelm-Instituts, Berlin-Buch)

Inhaltsübersicht

1. Einleitung.
2. Biologische Grundlagen.
   a) Arten der schädlichen Strahlen.
   b) Arten der vorkommenden Schädigungen.
      α) Lokale Schädigungen.
      β) Allgemeinschädigungen.
      γ) Schädigungen des Erbgutes.
   c) Begriff und Festlegung der Indifferenzdosis.
3. Meßverfahren für Strahlenschutzmessungen.
   a) Kondensatorionisationskammern.
   b) Empfindliche Ionisationskammern mit Zuleitung.
   c) Zählrohrgeräte.
   d) Photographische Strahlenschutzmessungen.
4. Ergebnisse von Strahlenschutzmessungen.
5. Strahlenschutzeinrichtungen.
   a) Unter Verwendung großen Abstandes.
   b) Unter Verwendung von Absorptionsstoffen.
6. Schlußbemerkungen.
7. Schrifttum.

1) Mit besonderer Berücksichtigung der in wissenschaftlichen Instituten vorliegenden Verhältnisse.

Die Durchführung eines wesentlichen Teils der dieser Arbeit zugrunde liegenden Versuche und Messungen wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt, der wir unsern besten Dank aussprechen.

1. Einleitung

Die zunehmende Verwendung von Strahlungen in verschiedenen Zweigen der experimentellen Naturwissenschaften zusammen mit den in den letzten Jahren gewonnenen Erkenntnissen über die biologischen Wirkungen von Strahlungen läßt eine ausreichende Berücksichtigung des Strahlenschutzes bei Arbeiten in wissenschaftlichen Instituten notwendig erscheinen. Eine Reihe von Anfragen, die in diesem Zusammenhang an die Verfasser gerichtet wurden, gab die Veranlassung, einen Überblick über die Fragen des Strahlenschutzes zu geben, wie sie bei den besonderen Arbeitsbedingungen wissenschaftlicher Institute vorliegen, sowie über eigene Messungen bei Arbeiten mit radioaktiven Substanzen und an einer Neutronenanlage zu berichten. In der vorliegenden Zusammenfassung wurden die den Kreisen der Physiker und Chemiker fernerliegenden biologischen Grundlagen etwas ausführlicher dargestellt. Unter wissenschaftlichen Instituten sollen auch nicht rein wissenschaftlichen Zwecken dienende Laboratorien verstanden werden, in denen wechselnde Arbeiten ausgeführt werden, nicht aber solche, in denen fortlaufend gleiche oder annähernd gleiche Arbeitsgänge vorkommen, wie Röntgenanlagen für medizinische und technische Zwecke (Diagnostik, Therapie, Werkstoffprüfungen usw.).

2. Biologische Grundlagen

a) Arten der schädlichen Strahlen

Daß Strahlungen der verschiedensten Art auch in relativ geringen Mengen schädlich wirken können, ist leicht verständlich, wenn man bedenkt, daß der menschliche Organismus auf Zufuhr von Energie in dieser Form meist nicht vorbereitet und eine entsprechende Abwehrreaktion daher nicht „vorgesehen" ist. Gegenüber mechanischer oder thermischer Energie und auf Widerstandsfähigkeit gegen ein gewisses Übermaß derselben ist der Organismus besser eingerichtet, d. h. die widerstandsfähigen Individuen sind im Laufe der Evolution infolge ihrer besseren Lebensfähigkeit gegenüber den anderen mehr und mehr in den Vordergrund getreten. Auch gegen Ultraviolettstrahlungen vermag sich der Körper durch eine Abwehrvorrichtung in Form von Pigmentbildung (Sonnenbräune) zu schützen. Anders liegen die Verhältnisse aber bei den Röntgenstrahlen, die erst seit kurzer Zeit und auch nur in der Umgebung weniger Menschen vorkommen und daher die damit in Berührung Kommenden so unvorbereitet treffen, daß eine Energiezufuhr im Betrage von wenigen tausend gcal in Form von Röntgenstrahlung schon recht schädlich wirkt und dabei zunächst nicht einmal wahrgenommen wird.

Doch nicht von allen schädlichen Strahlungen soll im folgenden die Rede sein, sondern nur von den ionisierenden; und auch von diesen sei das Ultraviolett ausgenommen. Diese Auswahl erfolgt sowohl aus theoretischen als auch praktischen Gründen. Einmal lassen sich der Wirkungsmechanismus und damit die Schädigungsmöglichkeit der ionisierenden Strahlungen (mit Ausnahme des Ultravioletlichtes) leicht unter einheitlichen Gesichtspunkten erörtern, und zweitens sind sie wegen des raschen Fortschreitens der mit der Entwicklung der Kernphysik zusammenhängenden Arbeitsgebiete gegenwärtig von besonderer Wichtigkeit für die Frage einer eventuellen Strahlengefährdung der damit Beschäftigten. Zu den ionisierenden Strahlungen, die im einzelnen hier nicht aufgezählt zu werden brauchen, müssen in unserem Zusammenhange auch die Gammastrahlen und die Neutronen aller Geschwindigkeiten gerechnet werden, da auch diese durch irgendwie sekundär erzeugte Ionisationen oder Anregungen biologische Wirkungen hervorzubringen vermögen.

Bezüglich der nicht näher zu besprechenden nichtionisierenden Strahlungen seien einige kurze Hinweise gegeben. Hochfrequente Wechselströme können gelegentlich auch als Strahlung, d. h. weit vom stromführenden Leiter, biologisch wirksam werden. Auf Wärmeerzeugung beruhende Effekte sind bewiesen, andere (z. B. spezifische Wirkungen auf das Nervensystem) werden teils behauptet, teils bestritten (siehe die Lehrbücher von Fritsch und Schubart, 1935, Holzer und Weißenberg, 1935, Kowarschik, 1936, Raab, 1937, Rajewsky, 1938, Schliephake, 1936). Auch durch ultrarotes und sichtbares Licht können Verbrennungen, unter Umständen sogar bis zu einer Tiefe von der Größenordnung eines mm unter der Haut, hervorgerufen werden (Einzelheiten z. B. bei Ellinger, 1935). Über das in Medizin und Technik ebenso wie bei wissenschaftlichen Untersuchungen viel benutzte Ultravioletlicht und seine schädlichen Wirkungen liegt bereits eine umfangreiche Literatur vor (Angaben bei Ellinger, 1935). Ein weitgehender Strahlenschutz ist in diesem Falle leicht durch Lichtschutzsalben zu erreichen, die das Ultraviolett stark absorbieren (Henschke, 1940).

b) Arten der vorkommenden Schädigungen

Hinsichtlich der Schädigungen können drei wesentliche Arten unterschieden werden:

α) Lokale Schädigungen (z. B. Verbrennungen an den Fingern beim Umgang mit radioaktiven Stoffen).

β) Allgemeinschädigungen (z. B. Änderungen des Blutbildes oder Einwirkungen auf das innersekretorische Gleichgewicht).

γ) Schädigungen des Erbgutes (d. i. die am Menschen noch nicht beobachtete, bei Tier und Pflanze aber eingehend untersuchte Veränderung [Mutation] von Erbanlagen).

α) An lokalen Schädigungen sind Verbrennungen der Finger und Hände sowie des Gesichtes am häufigsten. Finger und Hände sind nicht nur beim Arbeiten mit Strahlungen am gefährdetsten, indem sie ohne Schutzvorrichtungen in den Strahlengang gebracht werden, sondern sie unterliegen auch besonders leicht den schädlichen Einwirkungen kombinierter Reize, indem etwa neben radiologischen auch photographische Arbeiten ausgeführt werden, oder indem radioaktiv Arbeitende nicht genügend reizlose Waschmittel bei dem besonders häufig erforderlichen Händewaschen benutzen. Auch das Gesicht kann leicht in schädlichem Maße bestrahlt werden, z. B. beim Arbeiten an ungeschützten Braunschen Röhren mit hoher Beschleunigungsspannung.

β) Die Schädigung einzelner Organe bildet bereits den Übergang zum Gebiet der Allgemeinschädigung; denn eine Schädigung der Schilddrüse z. B. bringt so erhebliche Störungen der inneren Sekretion mit sich, daß schon von einer

Allgemeinschädigung gesprochen werden kann. Ebenso vermag eine durch Bestrahlung der Milz hervorgerufene Blutbildveränderung eine unter Umständen tödliche Allgemeinschädigung hervorzubringen. Auch die Schädigung der Fortpflanzungsorgane ist oft mit so erheblichen Neben- und Nachwirkungen verbunden, daß sie kaum noch als Lokalschädigung angesehen werden kann.

Alle diese bisher erwähnten Schädigungen weisen gewisse gemeinsame Merkmale auf: Die

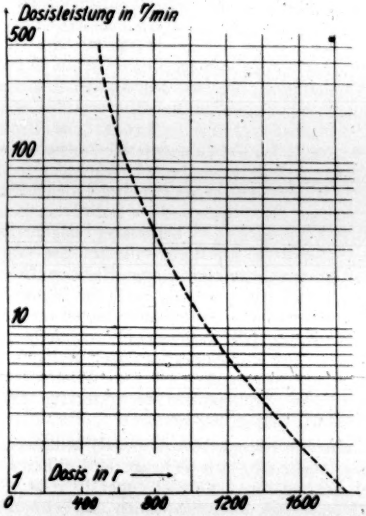


Abb. 1. Abhängigkeit der zur Erzielung eines Erythems nötigen Röntgenstrahldosis von der Dosisleistung. (Nach Holthusen u. Braun, 1933.)

zur Erzielung eines bestimmten Effektes nötige Dosis ist von der zeitlichen Verteilung abhängig (Abb. 1), und eine nicht zu weit fortgeschrittene Einwirkung ist restituierbar. Es ist daher auch gar nicht möglich, bestimmte Dosen anzugeben, die bei der durch die Berufsarbeit gegebenen ungleichmäßigen Bestrahlung eine bestimmte Schädigung hervorrufen. Ganz anders dagegen liegen die Verhältnisse bei den

γ) Schädigungen des Erbgutes. Daß diese bisher am Menschen noch nicht beobachtet werden konnten, liegt daran, daß ein genügendes Material an Nachkommen von Menschen, die mit ionisierenden Strahlen arbeiten, noch nicht gesammelt werden konnte, da erst seit etwa einer Generation mit solchen Strahlen in erheblicherem Ausmaße gearbeitet wird. Dagegen ist es gelungen, das Auftreten von Änderungen der Erbanlagen durch ionisierende Strahlungen bei dem Tier und der Pflanze nicht nur nachzuweisen, sondern auch so eingehend zu untersuchen, daß man hier wesentlich genauere Aussagen über die obenerwähnten Schädigungen machen kann (Timoféeff-Ressovsky, 1937, Stubbe, 1937, Schubert und Pickhan, 1938). In diesem Falle ist der Effekt weder von der zeitlichen Verteilung der Dosis abhängig noch restituierbar (Abb. 2), ein Umstand, der für den folgenden Abschnitt von besonderer Wichtigkeit ist.

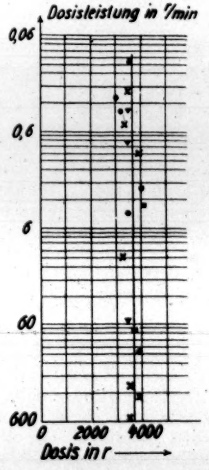


Abb. 2. Abhängigkeit der zur Auslösung einer Mutationsrate von 10 Proz. bei Drosophila melanogaster erforderlichen Dosis von der Dosisleistung. (Nach Timoféeff-Ressovsky und Zimmer, 1935.)

c) Begriff und Festlegung der Indifferenzdosis

Die Tatsache, daß die meisten Strahlenschädigungen restituierbar sind, führte bald zu dem Bestreben, diejenige Strahlenmenge zu finden, die während der täglichen Arbeitszeit erhalten nur so geringe Schädigungen verursacht, daß diese während der Ruhepausen zurückgebildet werden. Diese Strahlenmenge oder Dosis kann dann als Indifferenzdosis[2]) bezeichnet werden. Die Festlegung eines bestimmten Zahlenwertes hierfür führt jedoch zu gewissen

2) Nach Holthusen. Bisher wurde auch der Name Toleranzdosis viel benutzt, der jedoch weniger richtig ist.

Zahlentafel I (nach Zimmer 1938)

Vergleich der experimentellen Ergebnisse mit der treffer-theoretischen Erwartung bezüglich der Verhältnisse (D_x/D_N) der Röntgenstrahl- (D_x) und Neutronendosen (D_N), die gleiche biologische Wirkungen erzeugen

Objekt und Reaktion	Fall	D_x/D_N			Autoren
		Experimentell		Theoretisch	
		Unkorr.	Korr.		
Drosophila melanogaster Mutationsauslösung	1	0,7	0,7	< 1	Zimmer und Timoféeff-Ressovsky
Weizenkeimlinge Wachstumshemmung	2	5,0	2,7	> 1	Zirkle, Aebersold und Dempster
Pteris longifolia Hemmung der Zellteilung	2	2,5	1,4	> 1	Zirkle, Aebersold und Dempster

Schwierigkeiten. Denn erstens ist es nicht leicht, die Dosis anzugeben, die jahrelang täglich vertragen werden kann, ohne daß später doch einmal Schädigungen auftreten; und zweitens hat sich, worauf oben schon hingewiesen wurde, gezeigt, daß die Schädigungen des Erbgutes keineswegs restituierbar sind und daher die Begründung der Indifferenzdosis auf diesem Wege für Erbschädigungen nicht möglich ist. Die strenge Folgerung hieraus müßte eine möglichst völlige Vermeidung jeder ungewollten Bestrahlung sein, was praktisch jedoch nicht erreichbar ist. Man hat daher auf Grund der bisher vorliegenden Erfahrungen für die Allgemeinschädigung durch Röntgen- und Gammastrahlen eine Indifferenzdosis von 0,25 r[3]) je Tag festgesetzt. Für die Fortpflanzungsorgane wird, ohne daß eine strenge Begründung oder Erfahrungen vorliegen, eine Bestrahlung mit weniger als 0,025 r je Tag gefordert (Bestimmungen der Berufsgenossenschaft für Gesundheitsdienst und Wohlfahrtspflege). Hierzu ist folgendes zu bemerken: Durch eine Dosis von 0,025 r je Tag würden bei dem bisher bestuntersuchten Objekt der Genetik, der Fliege Drosophila melanogaster, in 3 Jahren etwa 1 Proz. Mutationen ausgelöst werden. Da wir bisher keinen Hinweis dafür haben, daß die Verhältnisse beim Menschen wesentlich anders liegen, kann man ohne weiteres sagen, daß diese Strahlenbelastung viel zu hoch wäre, wenn sie einen im Vergleich zur Gesamtzahl der Menschen erheblichen Personenkreis beträfe, denn eine Belastung der ohnehin durch Erbkrankheiten recht belasteten Menschheit mit einem weiteren Prozent von Erbänderungen, die, wie wir wissen, fast ausschließlich Verschlechterungen hervorrufen, wäre nicht tragbar (vgl. u. a. Schubert und Pickhan, 1938). Da die Zahl der mit ionisierenden Strahlen Arbeitenden aber zur Zeit noch recht gering ist, erscheint 0,025 r je Tag als eine sehr vorsichtige Festlegung der Indifferenzdosis. Individualprognostisch betrachtet liegen die Dinge ungleich günstiger als bei der oben ausgeführten populationsprognostischen Überlegung, und zwar deshalb, weil die Mehrzahl der strahleninduzierten Erbänderungen rezessiv ist und daher, falls nicht gerade in der Nachkommenschaft radiologisch tätiger Individuen engere Inzucht herrschen sollte, die Wahrscheinlichkeit der Manifestation der gesetzten Erbschädigung sehr gering ist.

Einer Erörterung bedarf, gerade in unserem Zusammenhange, noch die Frage der Indifferenzdosis bei Neutronen. Versuche über die relativen Wirkungen von Röntgenstrahlen und schnellen Neutronen auf verschiedene biologische Objekte haben gezeigt, daß je Ionisierungsakt (als Dosiseinheit) Neutronen häufig wirksamer sind als Röntgenstrahlen (Zahlentafel I), nicht jedoch für die Auslösung von Erbänderungen. Diese Befunde, die übrigens mit der aus der Trefftheorie der biologischen Strahlenwirkung abgeleiteten Erwartung gut übereinstimmen (Jordan, 1938), haben eine gewisse Bedeutung auch für den Strahlenschutz. Der in vielen Fällen größeren Wirkung wird man durch Festsetzung einer geringeren Indifferenzdosis für Allgemeinschädigung Rechnung tragen müssen[4]), während die eher geringere Wirkung der Neutronen auf das Erbgut die für die Fortpflanzungsorgane festgesetzte Röntgenstrahlindifferenzdosis auch für Neutronen ausreichend erscheinen läßt.

3) Die Dosisleistung 1 Röntgen je Sekunde (1 r/s) erzeugt in 1,29 mg Luft bei voller Elektronenausnutzung und bei Vermeidung von Wandwirkungen einen gesättigten Ionisationsstrom von 1 elektrostatischen Einheit je Sekunde $\approx 3{,}33 \cdot 10^{-10}$ Ampere. (1,29 mg ist die Masse von 1 cm³ trockener atmosphärischer Luft bei 0° C und 76,0 cm Quecksilberdruck. (Behnken, 1934.)

4) Als Faktor für die Verkleinerung der Indifferenzdosis bei Neutronen erscheint nach den bisher vorliegenden Ergebnissen strahlenbiologischer Versuche $\frac{1}{10}$ ausreichend, $\frac{1}{20}$ äußerst vorsichtig zu sein.

3. Meßverfahren für Strahlenschutzmessungen

Ehe wir auf die einzelnen Meßverfahren näher eingehen, sei noch darauf hingewiesen, daß nach dem Grotthus-Draperschen Grundgesetz der Strahlenwirkung nur absorbierte, nicht aber reflektierte oder transmittierte Strahlung Wirkungen hervorzubringen vermag. Die Bedeutung dieses Satzes für unsere Fragestellung liegt darin, daß wir als Grundlage für die Beurteilung einer von einer Strahlung erzeugbaren biologischen Wirkung (und damit auch einer Schädigungsmöglichkeit) nur die am Wirkungsort erzeugte Ionisation zu bestimmen brauchen, denn nur durch Ionisationsvorgänge (und die dazu in einem annähernd konstanten Verhältnis stehenden Anregungsvorgänge) können nennenswerte Beträge strahlender Energie (der hier betrachteten Art) auf biologische Systeme übertragen werden. Ein hartes Photon, das in einem biologischen Medium einen Comptonprozeß durchläuft, hinterläßt schließlich nur so viel Energie, als am Wirkungsort durch Comptonelektron und gestreutes Photon an Ionisationen (und Anregungen) verursacht wird. Ebenso verbleibt von der Energie eines schnellen Neutrons nur der Teil, der von den gegebenenfalls erzeugten Rückstoßkernen am Wirkungsort in Ionisationen umgesetzt wird. Ähnliches gilt von der beim Einfangen eines langsamen Neutrons frei werdenden Energie, die in den meisten Fällen zu einem erheblichen Teil als hartes Photon aus dem Wirkungsort herausgehen dürfte.

Schädigungsmöglichkeiten sind daher nur dort zu erwarten, wo Ionisationen erzeugt werden. Der Strahlenschutz, d. i. die Vermeidung eines Übermaßes an Ionisation am Aufenthaltsort des Arbeitenden, hat somit die Messung der Ionisation zur Voraussetzung, die am Wirkungsort herrscht. Diese letztere Forderung bedingt die Verwendung besonderer, je nach den Arbeitsbedingungen auszuwählender Meßgeräte.

a) Kondensatorionisationskammern

In der Mehrzahl der Fälle dürfte die Kondensatorkammer das geeignetste Meßinstrument für Strahlenschutzmessungen darstellen. Sie besteht in der zuerst von Sievert (1932) angegebenen Form aus einer Hohlkugel aus einem leitenden Material, in der hochisoliert eine Vollkugel, ebenfalls aus leitendem Material, konzentrisch angeordnet ist. Zwischen beiden befindet sich ein Luftspalt (Abb. 3). Außerdem ist eine verschraubbare Öffnung vorgesehen, durch die mittels einer geeigneten Sonde eine Ladung auf die Innenkugel gebracht werden kann. Wird eine solche Kammer einer Strahlung ausgesetzt, die etwa durch Sekundärelektronen die Luft in dem Spalt zwischen den Elektroden ionisiert, so tritt ein Ladungsverlust ein, der nach Beendigung der Bestrahlung gemessen werden kann. Damit der Ladungsverlust wirklich ein Maß der uns hier interessierenden Ionisation im Gewebe ist, müssen außer den selbstverständlichen Bedingungen der guten Isolation und des Arbeitens

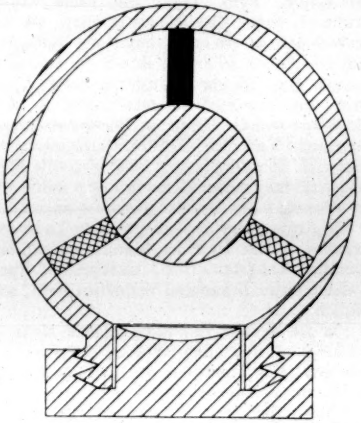


Abb. 3. Querschnitt durch eine kugelförmige Kondensatorionisationskammer. (Nach Sievert, 1932.)

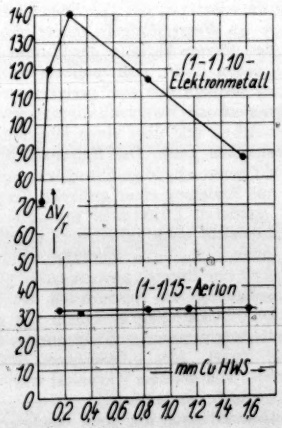


Abb. 4. Vergleich der Abhängigkeit der Empfindlichkeit zweier kugelförmiger Kondensatorionisationskammern aus verschiedenen Materialien von der Strahlenhärte, gemessen an der *Cu*-Halbwertsschicht. (Nach Sievert, 1932, und Zimmer, 1936.)

bei Sättigungsspannung noch weitere Forderungen eingehalten werden: Das Material der Kammer muß etwa die gleiche mittlere Atomnummer aufweisen wie das menschliche Gewebe, und der Luftspalt muß so eng sein, daß auch die weichsten im Wandmaterial ausgelösten Sekundärstrahlungen in ihm nur einen kleinen Bruchteil ihrer Energie verlieren (eingehende Begründung bei Gray, 1936, 1937, Laurence, 1937, Zimmer, 1936). Die Schwierigkeiten, die bei Nichteinhaltung dieser Bedingungen auftreten, sind aus Abb. 4 zu sehen, in der die Ladungsverluste durch gleiche Bestrahlung zweier Kammern aus verschiedenen Materialien in Abhängigkeit von der Härte der Röntgenstrahlung dargestellt sind. Da es bei Schutzmessungen wegen der Streuung immer, auch wenn die Ausgangsstrahlung monochromatisch sein sollte, auf die Messung eines Strahlengemisches ankommt, ist die Auswertung des beobachteten Ladungsverlustes in der Kammer, wenn er nicht bei allen Strahlenhärten zu der Ionisation im Körper in einem festen bekannten Verhältnis steht, unmöglich.

Für die Messung der durch schnelle Neutronen auf dem Wege über Rückstoßkerne im Gewebe erzeugten Ionisation, die nach den Ergebnissen von Zimmer (1938) mit geeigneten Kondensatorkammern möglich ist, kommt es wegen der geringen Reichweite der aus der Kammerwand ausgelösten Rückstoßkerne auf besonders enge Luftspalten und hohe Spannungen an. Darüber hinaus ist die Kenntnis der Zusammensetzung des Wandmaterials, insbesondere des Wasserstoffgehaltes, erforderlich.

Die besonderen Vorteile der Kondensatorkammer liegen darin, daß man sie nach der Aufladung bequem mit sich herumtragen und so integrierend die Strahlenbelastung während normaler Arbeit und über einen längeren Zeitraum feststellen kann. Die Kammern müssen dabei nicht notwendig kugelförmig sein, sondern können zur Erzielung einer größeren Empfindlichkeit (größeren Luftraums) bei gleichzeitig großer Kapazität auch zylindrisch ausgebildet werden, ohne daß eine wesentliche Richtungsabhängigkeit der Anzeige auftritt (Abb. 5).

Die Aufladung und Ausmessung der Kammern erfolgt zweckmäßig an einem mit geeigneter Halterung versehenen Elektrometer (siehe Sievert, 1932). Ein interessantes Röhrenelektrometer sehr geringer Kapazität wurde von Tönnies (1935) beschrieben.

Als Abwandlungen des eben beschriebenen Kondensatorkammerprinzips sind die Geräte anzusehen, bei denen an eine Ionisationskammer ein mit festem Dielektrikum ausgefüllter Kondensator angebaut ist (Glasser und Seitz, 1928, sowie zahlreiche darauf aufbauende Geräte des Handels), und solche, bei denen das Elektrometer in die Kammer mit eingebaut ist (Mallet, 1933, Leistner, 1933, Lauritsen, 1937). Diese beiden Formen haben jedoch den Nachteil der geringeren Handlichkeit und stellen in gewisser Weise schon den Übergang zu den im folgenden Abschnitt beschriebenen Geräten mit bleibender Verbindung zwischen Kammer und Meßgerät dar.

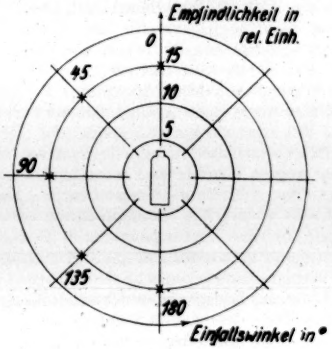


Abb. 5. Richtungsunabhängigkeit der Anzeige einer zylindrischen Kondensatorionisationskammer aus Preßmasse Aerion. (Nach Jaeger, 1938.)

b) Empfindliche Ionisationskammern mit Zuleitung

Wenn es darauf ankommt, an einem bestimmten Ort möglichst schnell die dort herrschende Ionisation festzustellen, können oft mit Vorteil Geräte verwendet werden, bei denen eine große und daher empfindliche Kammer durch eine bleibende (starre oder bewegliche) Zuleitung mit einem Meßgerät verbunden ist, das die in der Kammer fließenden Ionisationsströme zu messen gestattet. Die technische Ausführung solcher im Prinzip einfachen Geräte ist oft recht schwierig, da entweder die Zuleitung lang oder die Abschirmung des Meßsystems gegen die zu messende Strahlung sehr gut sein muß. Dennoch ist eine Zahl ausgezeichneter Instrumente für solche Messungen im Handel.

c) Zählrohrgeräte

Bei der hohen Empfindlichkeit des Geiger-Müllerschen Zählrohres für Strahlungen lag es nahe, an Stelle der eben beschriebenen empfindlichen Ionisationskammer ein Zählrohr zu verwenden, um so mehr, als die durch eine lange Zuleitung und eine Abschirmung des Meßsystems bedingten Schwierigkeiten bei Verwendung eines

Zählrohres und eines Verstärkers geringer sind. Derartige für Strahlenschutzmessungen geeignete Geräte wurden von Trost (1939) (Reichs-Röntgenstelle, Prof. Berthold) entwickelt. Eine integrierende Messung unter den wirklichen Arbeitsbedingungen ist hiermit natürlich ebensowenig wie mit den Ionisationskammergeräten mit bleibender Zuleitung möglich.

d) Photographische Strahlenschutzmessungen

Frei von diesen Übelständen ist neben der Kondensatorkammermethode auch das photographische Verfahren der Strahlenschutzmessung (Franke, 1928, Bouwers und van der Tuuk, 1930). Es bietet bei fachgemäßer Anwendung weitere Vorteile dadurch, daß das Meßorgan (kleines Filmstückchen) noch kleiner sein kann als die üblichen Kondensatorkammern und auch ganz weiche Strahlungen gemessen werden können, die in der Wand der Kondensatorkammer zu stark absorbiert würden. Dem steht aber der erhebliche Nachteil einer sehr ausgeprägten Abhängigkeit des Verhältnisses Filmschwärzung-Ionisation im Gewebe von der Strahlenhärte gegenüber (Abb. 6), die die Auswertung einer gemessenen Schwärzung sehr erschwert. Man wird daher die Anwendung der photographischen Methode zweckmäßig auf die Fälle beschränken, in denen sie den anderen überlegen ist, z. B. bei der Messung der Betastrahlbelastung der Finger von Personen, die mit radioaktiven Stoffen arbeiten, oder wenn es sich darum handelt, einen ersten qualitativen Überblick zu gewinnen.

4. Ergebnisse von Strahlenschutzmessungen

Nach Besprechung der Meßtechnik seien einige Ergebnisse von Strahlenschutzmessungen angeführt. Die Messungen wurden sämtlich mittels der Kondensatorkammermethode ausgeführt und geben daher die bei der üblichen Arbeit unter den betreffenden Bedingungen wirklich auftretende Strahlenbelastung. Die Ergebnisse wurden uns zum Teil von befreundeten, nicht genannten Instituten zur Verfügung gestellt. In den Zahlentafeln II, III und IV sind Messungen über die Strahlenbelastung von Physikern zusammengestellt, die mit Radium arbeiten. Zahlentafel V enthält einige Angaben über die Strahlenbelastung von Chemikern bei der Konzentration und Umfüllung von Radium. Ähnliche Verhältnisse dürften z. B. bei der Herstellung von Neutronenpräparaten (Radium–Beryllium) vorliegen. Im Gegensatz zu diesen recht hohen Strahlenbelastungen, die nur schwer herabgesetzt werden können, weil bei diesen Arbeiten eine Fernbedienung nicht möglich ist, zeigt Zahlentafel VI, zu welchen außerordentlich geringen Werten man z. B. bei leistungsfähigen Neutronenanlagen kommen kann, wenn bei der Planung auf den Strahlenschutz von vornherein Rücksicht genommen wird. Einige Hinweise auf zweckmäßige Baustoffe, Geräte und andere Strahlenschutzeinrichtungen werden im folgenden Abschnitt gegeben.

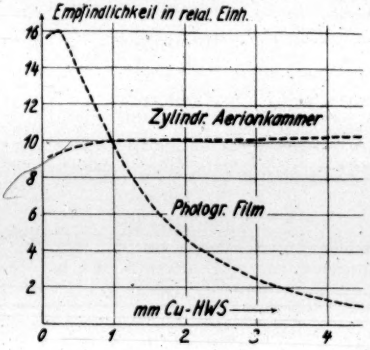


Abb. 6. Vergleich der Abhängigkeit der Empfindlichkeit von Kondensatorionisationskammern aus Aerion-Preßmasse und der Schwärzung der photographischen Emulsion von der Strahlenhärte.

Zahlentafel II

Strahlenschutzmessungen bei einem mit einer Radiummenge von etwa 500 mg arbeitenden Physiker

Datum	Kitteltasche (Brust) r/Tag	Rechter Handrücken r/Tag
9. 11.	0,07	0,51
10. 11.	0,01	0,13
11. 11.	0,01	0,24
8. 12.	0,12	0,32

Zahlentafel III

Strahlenschutzmessungen bei einer mit Radium (etwa 1 g) arbeitenden Assistentin

Datum	Kitteltasche (Brust) r/Tag	Rechter Handrücken r/Tag
20. 10.	0,35	0,96
22. 10.	0,16	0,78
26. 10.	0,57	1,15
28. 10.	0,45	1,23
29. 10.	0,90	1,54
2. 11.	0,18	0,54
5. 11.	0,14	0,70
8. 11.	1,16	1,22
10. 11.	0,13	1,47
12. 11.	0,15	0,55

Zahlentafel IV

Strahlenschutzmessungen an Laboranten, die besondere, näher bezeichnete Arbeiten ausführten

Arbeit	Meßort	Dosis
Extraktion und Konzentration von 330 mc Radon	Leib	0,39 r
	Oberkörper	0,87 r
Dasselbe 400 mc	Oberkörper	0,12 r
Dasselbe 400 mc	Oberkörper	0,10 r
Dasselbe 300 mc	Oberkörper	0,19 r
Dasselbe 300 mc	Oberkörper	0,15 r
Auseinandernehmen einer Anordnung, die 660 mg Radon in Einzelpräparaten enthielt	Stirn	0,70 r
	Rechtes Handgelenk	1,50 r
	Linkes Handgelenk	1,30 r
	Rechte Brustwarze	0,24 r
	Schulter	0,24 r

Zahlentafel V

Strahlenschutzmessungen bei mit der Konzentrierung von radioaktiven Stoffen beschäftigten Chemikern

Datum	Versuchsperson 1 Kitteltasche (Brust) r/Tag	Versuchsperson 2 Kitteltasche (Brust) r/Tag
16. 8.	1,1	0,42
17. 8.	1,1	0,15
18. 8.	0,7	—
19. 8.	1,0	0,07
20. 8.	0,9	1,1

Zahlentafel VI

Schutzmessungen am Bedienungspersonal eines Neutronengenerators mit einer Maximalleistung von 300 g *Ra-Be*-Äquivalent

Meßort	Versuchsperson 1 r/Woche	Versuchsperson 2 r/Woche	Versuchsperson 3 r/Woche
Hals.....	0,012	0,001	0,009
L. Handrücken	0,010	0,004	0,002
R. Handrücken	0,008	0,002	0,005
Leib.....	0,004	0,001	0,003

5. Strahlenschutzeinrichtungen

Die Mittel zum Strahlenschutz können in zwei Hauptgruppen eingeteilt werden:

a) Einrichtungen zur Erzielung eines großen Abstandes zwischen Strahlenquelle und zu schützendem Objekt, und

b) Einrichtungen zur Absorption schädlicher Strahlungen.

Allgemein ist die Ausnutzung der durch großen Abstand gegebenen Möglichkeiten bei durchdringenden Strahlungen zweckmäßig und in den meisten Fällen billiger und bequemer als andere Maßnahmen. Hat man z. B. öfter eine größere Radiummenge innerhalb eines Gebäudes zu transportieren, so ist die Verwendung eines kleinen Spielzeugwägelchens mit recht langer Deichsel weitaus die einfachste und sicherste Lösung; denn 1 m Abstand bringt eine Verminderung der Dosis um den Faktor 10^{-4} fast ohne Kosten und Mühe, während ein Bleibehälter bei gleicher Schutzleistung durch Absorption eine Wandstärke von etwa 20 cm haben müßte und daher nur unbequem zu transportieren wäre. Dem gleichen Zweck dienen auch lange Pinzetten, die beim Arbeiten mit radioaktiven Stoffen selbstverständlich viel wirksamer sind als Bleigummihandschuhe, deren Schutzwert doch nur etwa 1 mm Blei entspricht.[5]) Nach demselben Grundsatz sind Fernbedienungen (und Projektionsablesungen) von Apparaturen oft bequemer und sicherer als Strahlenschutzwände, Bleiglasscheiben u. dgl.

Andererseits ist die Anwendung von Absorptionsmitteln für Strahlenschutzzwecke vielfach nicht zu umgehen und bei weniger durchdringenden Strahlungen oft auch zweckmäßig. Als absorbierende Materialien kommen für den Bau

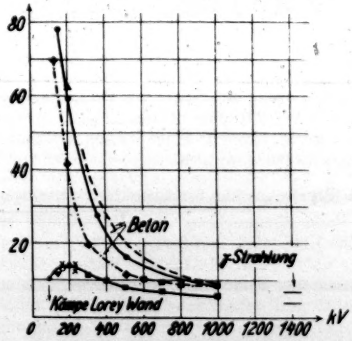


Abb. 7. Verhältnisse der Dicke von Beton bzw. Kämpe-Lorey-Wand zu der zum Erreichen der Indifferenzdosisleistung (10^{-5} r/sec) notwendigen Bleidicke: ▲ Glocker (1924), ● Heidenreich und Jaeger (1938), ■ Jaeger und Trost (1940), ▼ Kaye, Binks und Bell (1939), ○ Sievert und Thoraeus (1930), ◆ Rump (1937), + Wendt (1929) .-.-.-.- berechnet für monochromatische Strahlung bzw. gemessen mit einer durch 8 mm Bleiäquivalenz gefilterten Strahlung. ——— gemessen mit inhomogener Strahlung. – – – Sicherheitsgrenze für die Anwendung in der Praxis.

5) Hiermit ist natürlich nichts gegen die Notwendigkeit des Tragens von Gummihandschuhen beim chemischen Arbeiten mit radioaktiven Stoffen gesagt, da diese nur gegen Ablagerung von radioaktiven Stoffen auf der Haut und gegen α-Strahlung schützen sollen.

größerer Wände Barytsteine (Kämpe-Lorey-Platten), Barytbeton und auch gewöhnlicher Beton in Frage. Für Türen und größere Apparatteile ist Blei am geeignetsten, während in besonderen Fällen Schwermetall (*Wo-Cu-Ni*-Legierung; Grimmet und Read, 1935, McLennan und Smithells, 1935) Anwendung finden kann. Über den Schutzwert von Baustoffen unterrichten Abb. 7 und Zahlentafel VII und VIII). Für Beobachtungsfenster ist Bleiglas

Zahlentafel VII
Schutzwerte für Bleiglas und Bleigummi

Stoff	Formel für die Abschätzung des Bleigleichwerts (BG) in Proz.[1])	Geltungsbereich	Beobachter
Bleiglas (ϱ = Dichte)	$BG = (10 \cdot \varrho) - 20$	$U_S = 100$—$200\ kV$ $\varrho = 3{,}2$—$4{,}8$[2])	G. W. C. Kaye
	$BG = (10 \cdot \varrho) - 20{,}8$	$U_S = 90$—$195\ kV$ $\varrho = 3{,}6$—$4{,}9$	G. Singer
	$BG = 0{,}553\ (P_{PbO} - 19)$ (P_{PbO} = Prozentgehalt an *PbO*)	$46\% < P_{PbO} < 70\%$	G. Singer
Bleigummi	$BG = (10 \cdot \varrho) - 13$ (Mittel aus mehreren Hundert Proben)	$U_S = 100$—$200\ kV$ $\varrho = 2{,}6$—$7{,}2$	G. W. C. Kaye

1) 10 Proz. BG bedeutet, daß 100 mm Schutzstoff 10 mm Blei entsprechen.
2) Der höchste Wert von 30 Proz. gehörte zu einem Glas, das außer Blei in Form von 45 Proz. *PbO* 17 Proz. *BaO* enthielt. Dadurch wird der Schutzwert spannungsabhängig.

Zahlentafel VIII
Schutzwert von Eisen, Mauerstein und Kohlenschlacke. (Nach Kaye, Binks und Bell, 1938)

Stoff	Mittlere Dichte	Blei-Äquivalent	Äquivalente Dicke der Stoffe bei der Röhrenspannung (kV)				
			150	200	300	400	Gamma-Strahlen
	g/cm³	mm	mm	mm	mm	mm	mm
Eisen	7,9	1	11	12	12	11	2,5
		2	25	27	20	18	5
		3	37	40	28	23	7
		4	50	55	35	28	8,5
		6			48	38	12
		8			60	45	16
		10			75	55	19
		15				75	27
		20					35
		50					80
		100					150
Ziegelstein	1,9	1	100	100	85	80	11
		2	200	190	140	110	20
		3	280	270	170	140	28
		4	370	350	210	160	37
		6			280	210	50
		8			340	260	65
		10			400	300	80
		15				400	110
		20					150
Kohlenschlacke	1,2	1	140	150	120	110	16
		2	250	270	190	160	30
		3	350	380	240	200	43
		4		490	290	230	55
		6			380	300	75
		8			460	350	95
		10			550	400	115
		15				510	165
		20					220

geeignet. Sollen auch Neutronen abgeschirmt werden, so kommen als Zusatzwände eigentlich nur Wasserschichten und Erdreich in Frage. Wassergefüllte Glasbecken sind als Fenster bequem. Für kleinere Schutzwände gegen schnelle Neutronen eignen sich auch Paraffin und Stearin. Langsame Neutronen werden durch Borsäure und Kadmium zurückgehalten.

6. Schlußbemerkungen

Nachdem in den vorigen Abschnitten die biologischen Grundlagen, die Strahlenschutzmeßverfahren mit einigen Ergebnissen sowie die Einrichtungen zum Strahlenschutz besprochen wurden, sei abschließend nochmals betont, daß nur eine sorgfältige Prüfung der Arbeitsbedingungen vor unangenehmen Überraschungen beim Arbeiten mit ionisierenden Strahlungen bewahren kann. Da sofortige Anzeichen bei Strahlenschädigungen nicht aufzutreten brauchen, gibt nur die Durchführung von Schutzmessungen die Sicherheit, daß nicht nach einiger Zeit noch Spätschädigungen auftreten. Andererseits bewahrt eine eingehende Prüfung der Arbeitsbedingungen (sowie die Anwendung zweckmäßiger Schutzeinrichtungen) vor unnötiger Behinderung bei der Arbeit, die wegen der dadurch bedingten Verlängerung der Bestrahlung oft vermeidbare Schädigungen mit sich bringt.

7. Schrifttum

Behnken, H., Der Dosisbegriff bei Röntgenstrahlen. Strahlenther. **50**, 476, 1934.

Benner, S., Strahlungsmessungen an mit radiologischen Arbeiten beschäftigtem Personal. I. Acta radiol. **14**, 623, 1933.

— Strahlungsmessungen an mit radiologischen Arbeiten beschäftigtem Personal. II. Acta radiol. **16**, 185, 1935.

Bernstedt, R., Secundar radiation from protective walls in hard roentgen radiation. Acta radiol. **19**, 85, 1938.

Berthold, R., Über die Wirkung von Röntgenschutzstoffen. Strahlenther. **16**, 149, 1924.

— und R. Glocker, Über die Strahlenschutzwirkung von Baustoffen. Strahlenther. **16**, 507, 1924.

Bouwers, A., u. J. H. van der Tuuk, Strahlenschutz. Fortschr. Röntgenstr. **41**, 767, 1930.

Braun, R., H. Hase u. H. Küstner, Über die in der Diagnostik verabfolgten Dosen in R-Einheiten. Fortschr. Röntgenstr. **38**, 385, 1928.

Du Bois, H., Grundzüge des Arbeitsschutzes gegen Gefährdung durch Röntgenstrahlen. Reichsarbeitsbl. **16** (N. F.) III, 156, 1936.

Ellinger, F., Die biologischen Grundlagen der Strahlenbehandlung. Urban & Schwarzenberg, Berlin 1935.

Ernst, H. W., Über die neuen „Unfallverhütungsvorschriften für Anwendung von Röntgenstrahlen in medizinischen Betrieben." G. Thieme, Leipzig 1940.

Erster Nachtrag (1940) zu den Unfallverhütungsvorschriften der Berufsgenossenschaft für Gesundheitsdienst und Wohlfahrtspflege, Berlin C 2, Oranienburger Str. 13/14.

Fischer, O., u. O. Vaupel, Durchstrahlbarkeit von Beton mit Röntgen- und Gammastrahlen. Beton u. Eisen **37**, Heft 5, 1938.

Flaskamp, W., Über Röntgenschäden und Schäden durch radioaktive Substanzen. Strahlenther. Sonderband 12. Urban & Schwarzenberg, Berlin 1930.

Franke, H., Bestimmung der Toleranzdosis auf photographischem Wege. Fortschr. Röntgenstr. **38**, 22, 1928.

Fritsch, E., u. M. Schubart, Einführung in die Kurzwellentherapie. Urban & Schwarzenberg, Berlin 1935.

Glasser, O., u. V. B. Seitz, Das Kondensatordosimeter. Strahlenther. **29**, 549, 1928.

Gray, L. H., An ionization method for the absolute measurement of γ-ray energy. Proc. Roy. Soc., A. **156**, 578, 1936.

— Radiation Dosimetry. I. Brit. J. Radiol. **10**, 600, 1937.

— Radiation Dosimetry. II. Brit. J. Radiol. **10**, 721, 1937.

Grimmett, L. G., u. J. Read, An application of a new dense tungsten alloy in teleradium therapy. Brit. J. Radiol. **8**, 661, 1935.

— — Protection problems associated with the use of a 5 g radium unit. Brit. J. Radiol. **9**, 712, 1936.

Großmann, G., Strahlenschutz des Kranken und Strahlenfilterung in der Röntgendiagnostik. Fortschr. Röntgenstr. **53**, 758, 1936.

Hanson, A. C., M. P. Christensen u. R. J. H. Cochran, X-ray permeability of concrete. Transact. Electrochem. Soc. **69** 475, 1936.

Haschè, E., Zum Strahlenschutz in medizinischen Strahlenbetrieben. Fortschr. Röntgenstr. **58**, 279, 1938.

Heidenreich, F., u. R. Jaeger, Beton als Schutzstoff gegen harte Röntgenstrahlen. Physikal. Zeitschr. **39**, 541, 1938.

Heise, G., Experimentelle Prüfung von Strahlenschutz und Raumstrahlung in 18 neuzeitlichen Röntgenbetrieben. Strahlenther. **53**, 574, 1935.

Henschke, U., Untersuchungen an Lichtschutzmitteln. Strahlenther. **67**, 639, 1940.

Herrmann, H., u. R. Jaeger, Strahlenschutz bei harten Röntgenstrahlen. Strahlenther. **41**, 321, 1931.

Holthusen, H., u. R. Braun, Grundlagen und Praxis der Röntgenstrahlendosierung. G. Thieme, Leipzig 1933.

Holzer, W., u. E. Weißenberg, Grundriß der Kurzwellentherapie. W. Maudrich, Wien 1935.

Jäderholm, K. Br., Investigations of skin dose in Roentgendiagnosis. Acta radiol. **14**, 665, 1934.

Jaeger, R., u. H. Stubbe, Strahlenschutzmessungen in medizinischen und technischen Röntgenbetrieben mit Berücksichtigung der Keimschädigungsgefahr. Physikal. Zeitschr. **39**, 671, 1938.

— — Strahlenschutzmessungen in medizinischen und technischen Röntgenbetrieben mit Berücksichtigung der Keimschädigungsgefahr. Fortschritte Röntgenstr. **58**, 253, 1938.

— und A. Trost, Röntgenstrahlenschutzwerte von Blei, Beton, Baryt und Stahl bei Röntgenspannungen zwischen 400 und 1000 kV. ETZ. **61**, 1025, 1940.

Jaeger, R., u. A. Trost, Bleiäquivalenz von Beton und Kämpe-Lorey-Wänden bei harten und überharten Strahlen. Fortschr. Röntgenstr. **61**, 356, 1940.
Jordan, P., Biologische Strahlenwirkung und Physik der Gene. Physikal. Zeitschr. **39**, 345, 1938.
— Zur Quantenbiologie. Biol. Zbl. **59**, 1, 1939.
Kaye, G. W. C., Protection and working in X-ray departments. Brit. J. Radiol. **23**, 158, 1937.
— Roentgenology. Paul B. Hoeber, New York 1928.
— G. E. Bell u. W. Binks, Der Schutz der mit Radium Arbeitenden vor der γ-Strahlung unter besonderer Berücksichtigung des Baumaterials. Brit. J. Radiol. **9**, 161, 1936.
— — — X-ray and gamma ray protective values of building material. Brit. J. Radiol. **11**, 676, 1938.
Kowarschik, J., Kurzwellentherapie. J. Springer, Wien 1936.
Laurence, G. C., The measurement of extra hard X-rays and gamma-rays in Röntgens. Canad. J. Research A. **15**, 67, 1937.
Lauritsen, C. C., u. Th., A simple quartz fiber electrometer. Rev. Sci. Instr. **8**, 437, 1937.
Leistner, K., Einfaches Ionometer für Strahlenschutzmessungen. Strahlenther. **47**, 551, 1933.
Mallet, L., zit. nach „Le Radium", Union Minière du Haut Katanga, Brüssel, 1933.
McLennan, J. C., u. C. H. Smithells, A new alloy suitable for use in radium beam therapy. J. Sci. Instruments **12**, 159, 1935.
Merritt, E. A., Plastic lead. Amer. J. Roentgenol. **38**, 644, 1937.
Neeff, Th. C., Toleranzdosen in der Röntgendiagnostik. Fortschr. Röntgenstr. **41**, 414, 1930.
Quimby, Edith H., Radium protection. J. of Appl. Physics **10**, 604, 1939.
Raab, E., Kurzwellentherapie in der Praxis. G. Thieme, Leipzig 1937.
Rajewsky, B., Ergebnisse der biophysikalischen Forschung. Band 1: Ultrakurzwellen. G. Thieme, Leipzig 1938.
Recommandations of the British X-ray and radium protection commitee. (5. report.) Jan. 1938.
Rump, W., Die Hochvolttherapie vom physikalischen Standpunkt. Radiol. Rundschau **6**, 137, 1937.
Saupe, E., Über die bei diagnostischen Arbeiten verabreichten Röntgenstrahlendosen in R-Einheiten. Fortschr. Röntgenstr. **37**, 536, 1928.
Schliephake, E., Kurzwellentherapie. G. Fischer, Jena 1936.
Schubert, G., u. A. Pickhan, Erbschädigungen. G. Thieme, Leipzig 1938.
Sievert, R. M., Eine Methode zur Messung von Röntgen-, Radium- und Ultrastrahlung usw. Acta radiol. Supplementum. Stockholm 1932.
— u. R. Thoraeus, Experimental measurements of the lead equivalence of various building-materials. Acta radiol. **11**, 331, 1930.
Singer, G., Absorption of X-rays by lead glasses and lead-barium glasses. J. of Res. Bur. of Stand. **16**, Nr. 3, March 1936.
— L. S. Taylor u. A. L. Charlton, Concrete as a protective material against high voltage X-rays. Radiology **33**, 68, 1939.
Stubbe, H., Spontane und strahleninduzierte Mutabilität. G. Thieme, Leipzig 1937.
Taylor, L. S., Economic features of x-ray protection. J. of appl. Physics **10**, 598, 1939.
Timoféeff-Ressovsky, N. W., Mutationsforschung in der Vererbungslehre. Steinkopff, Dresden 1937.
— Le mécanisme des mutations et la structure du gène. Hermann, Paris 1939.
— Eine biophysikalische Analyse des Mutationsvorganges. Nova Acta Leopoldina N. F. **9**, 209, 1940.
— u. K. G. Zimmer, Strahlengenetische Zeitfaktorversuche. Strahlenther. **58**, 134, 1935.
— K. G. Zimmer u. M. Delbrück, Über die Natur der Genmutation und der Genstruktur. Nachr. Ges. Wiss. Göttingen VI, N. F. **1**, 189, 1935.
Tönnies, J. F., Verstärkerelektrometer. Fortschr. Röntgenstrahlen **52**, Kongreßheft, 1935.
Trost, A., Technische Zählrohrgeräte für Grob- und Feinstrukturuntersuchungen. Metallwirtschaft **18**, 687, 1939.
Turner, A. H., Protection measures in use of radium and X-rays. J. Cancer Res. Com. Sidney **4**, 87, 1932.
van der Tuuk, J. H., Over metingen betreffende de stralenbescherming by hooge spanningen. Ned. Tijdschr. v. Geneesk. **75**, 1931.
— Messungen an Röntgenstrahlen von 1 Million Volt. Fortschr. Röntgenstr. **58**, Tagungsheft, 83, 1938.
— u. W. Hondius-Boldingh, Die Bleischutzdicken in den Deutschen Strahlenschutzvorschriften. Fortschr. Röntgenstr. **41**, 1, 1930.
Wendt, H., Techn. Mitt. f. Röntgenbetriebe C. H. F. Müller AG. Nr. 9, 1929.
Zimmer, K. G., Über Dosismessungen während Röntgendiagnostik. Fortschr. Röntgenstr. **51**, 418, 1935.
— Radiumdosimetrie. G. Thieme, Leipzig 1936.
— Über Strahlenschutzmessungen. Strahlenther. **59**, 671, 1937.
— Strahlenschutzmessungen in medizinischen Radiumbetrieben. Fortschr. Röntgenstr. **56**, Kongreßheft, 127, 1937.
— Dosimetrische und strahlenbiologische Versuche mit schnellen Neutronen I. Strahlenther. **63**, 517, 1938.
— Aussichten der praktischen Verwendung der Bestrahlung mit schnellen Neutronen. Fortschr. Röntgenstr. **58**, Kongreßheft, 77, 1938.
— Zur biophysikalischen Analyse des Vorganges der Tötung von Drosophila-Eiern durch Strahlung. Biol. Zbl. **60**, 287, 1940.
— Dosimetrische und strahlenbiologische Versuche mit schnellen Neutronen. III. Strahlenther. **68**, 74, 1940.
— u. N. W. Timoféeff-Ressovsky, Dosimetrische und strahlenbiologische Versuche mit schnellen Neutronen. II. Strahlenther. **63**, 528, 1938.

Berlin-Charlottenburg, im Dezember 1940.

(Eingegangen 18. Dezember 1940)

Beiträge zum aromatischen Problem: Die Dichteverteilung und Nullpunktenergie der Leitungselektronen des Graphits

Von Otto Schmidt

I. Übersicht.

Das aromatische Problem umfaßt die mannigfaltigen auffallenden Erscheinungen auf chemischem und physikalischem Gebiete wie die Reaktionsträgheit trotz der formelmäßigen Anwesenheit von sonst sehr reaktionsfähigen Doppelbindungen, die anormal große diamagnetische Anisotropie, die optischen und elektrischen Eigenschaften der Aromaten. Wenn man dies Problem behandeln will, so geht man zweckmäßig nicht vom Anfangsglied der Reihe, dem Benzol, aus, wie dies bisher fast ausschließlich geschah (1), sondern von deren Endglied, dem Graphit, der die charakteristischen Eigenschaften dieser Körperklasse in besonderem Maße zeigt und bei dem relativ einfache Verhältnisse vorliegen.

Debye und Scherrer haben schon vor mehr als zwanzig Jahren auf Grund ihrer röntgenographischen Untersuchungen darauf hingewiesen (2), daß der Graphit die in dem Auftreten der Sechseckstruktur augenfällig gekennzeichnete, einfachste Stufe der aromatischen Chemie bildet. Die Reihe Benzol-Graphit ist durch kontinuierliche Übergänge in zahlreichen physikalischen und chemischen Eigenschaften ausgezeichnet: Von den farblosen Anfangsgliedern der Reihe: Benzol C_6H_6, Naphthalin $C_{10}H_8$, dem gelben Pyren $C_{16}H_{10}$, dem orangefarbenen, linearen Dibenzanthracen $C_{22}H_{14}$, dem braunen Dinaphtokoronen $C_{36}H_{16}$ haben wir alle möglichen Farbtöne bis zum schwarzen Graphit; auch die Werte der diamagnetischen Anisotropie (3), die Dichte der nicht in einfachen Bindungen unterzubringenden Valenzelektronen (B-Elektronen) (4) wachsen kontinuierlich bis zum Endglied. Der Wasserstoffgehalt nimmt kontinuierlich ab.

Nun ist der Graphit ein wahres Metall, wie zuerst Washburn (5) feststellte und wie dies Smekal (6) und Gudden (7) betont haben; seine Leitfähigkeit nimmt mit sinkender Temperatur zu, um bei tiefen Temperaturen groß zu werden (8).

Wegen der kontinuierlichen Übergänge in der aromatischen Reihe ergibt sich der Schluß (9), daß die aromatische Bindung metallischer Natur ist. Von den beiden Modifikationen des Kohlenstoffs, dem Diamanten und dem Graphit, besitzt bekanntlich nur der letztere Leitfähigkeit; beim Übergang von ersterem zum letzteren wird also eine homöopolare Bindung in eine metallische verwandelt. Hierbei ändert sich die Verbrennungswärme bekanntlich nicht, auch die Spinsumme bleibt praktisch Null: der Paramagnetismus des Graphits ist im Verhältnis zur Höhe seines Diamagnetismus unbedeutend (10). Wir führen den Unterschied zwischen homöopolarer und metallischer Bindung beim Kohlenstoff in erster Linie auf das Verhältnis von Bindungsenergie zu Nullpunktsenergie der zugehörigen Valenzelektronen zurück; es ist bei den metallisch gebundenen Valenzelektronen besonders klein und dies bedingt ihre „Freiheit". Den absoluten Wert der mittleren Nullpunktsenergie der Leitungselektronen des Graphits zu bestimmen ist Aufgabe dieser Arbeit, während die Bindungsenergie der Leitungselektronen näherungsweise bekannt ist. Zur Berechnung der mittleren Nullpunktsenergie ist, wie wir sehen werden, auch die Kenntnis ihrer Dichteverteilung erforderlich.

Die Feststellung, daß die aromatische Bindung eine metallische ist, führt das aromatische Problem auf das wohldurchgearbeitete der Metalle zurück; wir können daher zu seiner Lösung die reichen Erfahrungen der Metalltheorie verwerten. Das ist der Standpunkt, den der Verfasser in einer Reihe von Veröffentlichungen eingenommen hat (11) und der in dieser Arbeit weitergeführt wird. Andererseits steht zu erwarten, daß der Zuwachs einer großen Klasse neuer „metallischer Verbindungen" auch der Metalltheorie neue Anregungen bringt. Hierbei ist natürlich zu berücksichtigen, daß der Graphit wegen seiner ausgesprochenen Schichtenstruktur eine gewisse Sonderstellung unter den Metallen einnimmt; diese wird im folgenden eingehend behandelt.

Die Höhe der Nullpunktsenergie leiten wir in bekannter Weise mit Hilfe des Bohr-Sommerfeldschen Theorems aus der Sublimationswärme für $T = 0$ ab; sie sollte theoretisch gleich der mittleren Nullpunktsenergie $\bar{\varepsilon}$ sein, die die Sommerfeldsche Gleichung:

$$\bar{\varepsilon} = \frac{3}{40} \cdot \frac{h^2}{m} \cdot \left(\frac{3}{\pi}\right)^{2/3} \cdot n^{2/3} \qquad (1)$$

liefert, wo n die Zahl der Leitungselektronen in der Volumeneinheit ist. Da der Graphit ein einwertiges Metall mit einer abgeschlossenen inneren Schale ist, werden diese Verhältnisse zunächst bei anderen Metallen dieser Art untersucht. Sei n_P die tatsächliche Zahl der „freien" Valenzelektronen, n_1 die theoretische Zahl für einwertige Metalle, so liefert die Sublimationswärme n_P (Abschnitt II), während n_1 gleich L/A_V ist, wo L die Loschmidtsche Zahl, A_V das Atomvolumen darstellt. Wir nennen den Bruch n_P/n_1

die „effektive Zahl" der Leitungselektronen und drücken sie in Prozenten aus. Die „effektive Zahl" wird bei einer Reihe einfacher Metalle aus der Sublimationswärme ermittelt und mit den nach anderen Methoden erhaltenen Werten verglichen. Es zeigen sich bei den Metallen mit kleinem Atomradius systematische Abweichungen, die auf den Kopplungseffekt (Correlation-Effekt) von Valenzelektronen antiparallelen Spins nach Wigner-Seitz (12) und Slater (13) zurückgeführt werden können. Dieser Effekt spielt eine um so kleinere Rolle, je größer die mittlere Geschwindigkeit der Leitungselektronen ist; da diese für den Graphit besonders hoch ist, hat der Effekt beim Graphit keine erhebliche Bedeutung.

Der Graphit unterscheidet sich von den meisten anderen Metallen dadurch, daß die Dichte seiner Leitungselektronen sehr großen örtlichen Änderungen unterliegt: sie ist in der Mitte des Schichtenquerschnitts am größten, um an den Schichtengrenzen fast auf Null zu sinken, da hier praktisch kein Elektronenübergang stattfindet; in geringerem Maße schwankt sie wahrscheinlich auch senkrecht hierzu, in der Kohlenstoffebene der einzelnen Schicht (Abschnitt III).

Aus der Untersuchung des Verhältnisses n_F/n_1 beim Graphit ergibt sich, daß die „effektive Zahl" der Leitungselektronen annähernd 100 Proz. beträgt.

Während der Kopplungs-(Correlation-)Effekt beim Graphit keine merkliche Rolle wegen der hohen Nullpunktsenergie seiner Leitungselektronen spielt, ist er wahrscheinlich von wesentlicher Bedeutung bei zahlreichen Spaltungs- und Aufbaureaktionen, an denen ungesättigte organische Verbindungen olefinischen Charakters beteiligt sind, da hier die Nullpunktsenergie der nicht in einfachen Bindungen unterzubringenden Valenzelektronen erheblich kleiner ist (14). Hierauf soll später eingegangen werden.

Das Auftreten der metallischen Leitfähigkeit wird bei den aromatischen Verbindungen einmal dadurch verhindert, daß ihre Abmessungen zu klein sind, dann aber dadurch, daß die auf der Außenseite des aromatischen Kohlenstoffgerüstes liegenden Substituenten die Rolle eines Isolierbandes oder Potentialwalles spielen. Aber auch sie sind durch die „Freiheit" der nicht in einfachen Bindungen unterzubringenden Valenzelektronen charakterisiert, die eine einfache Berechnung ihrer Eigenschaften mit Hilfe des Kastenmodells ermöglicht (15).

Die Leitungselektronen des Graphits sind in den Schichten „eingesperrt"; dies ergibt sich daraus, daß die Leitfähigkeit im Graphit praktisch auf die Schichtenrichtung beschränkt ist, senkrecht hierzu beträgt die Leitfähigkeit nur ein Prozent des Schichtenwertes(5). Die Leitungselektronen des Graphits werden also im Sinne von Sommerfeld durch „künstliche Grenzbedingungen in der Wellenmechanik" eingeschlossen. Den einfachsten Fall dieser Art haben Sommerfeld und Welker (16) im Kugelkasten des „eingesperrten Wasserstoffatoms" untersucht, während meine zu gleicher Zeit veröffentlichten Untersuchungen das Kastenmodell bei den Aromaten anwandten (15). Die Schichten des Graphits werden durch van der Waalssche Kräfte zusammengehalten, wie bereits London ausgeführt hat (17).

Die Schichten des Graphits entsprechen dünnen Metallfilmen, z. B. den Rubidiumfilmen von Lovell (18). Es ist bekannt, daß die spezifische Leitfähigkeit von diesen Filmen erheblich kleiner ist als die des kompakten Metalls. J. J. Thomson führt dies auf Zusammenstöße der Leitungselektronen mit den Begrenzungsflächen der Schichten zurück, die die „freie Weglänge" verkleinern (19). In der Schichtenstruktur ist der Hauptgrund für das geringe Leitvermögen des Graphits zu suchen, das nur $^1/_{28}$ des Silbers beträgt.

Wegen dieser Schichtenstruktur ist der Graphit ein „zweidimensionales Metall" im Sinne von Lennard-Jones und Woods (20); in ihm kann wegen der geringen Schichtdicke die axiale Quantenzahl im Grundzustand aus energetischen Gründen keine höheren Werte als 1 annehmen (21). Die zugehörige Wellenfunktion ist eine Sinusfunktion; die Leitungselektronen bewegen sich also bevorzugt in den Basisebenen; wie aus den Untersuchungen über die diamagnetische Anisotropie der Aromaten hervorgeht, bewegen sie sich dabei so, wie wenn die anderen Valenzelektronen sie nicht störten. Diese Annahme liegt ja auch der Gleichung (1) zugrunde, in der die Konstante n ohne Berücksichtigung der anderen Elektronen gleich L/A_ν gesetzt ist. Da die Leitungselektronen eine relativ kleine Voltgeschwindigkeit besitzen, liegt die Analogie mit dem Ramsauereffekt nahe.

Die Annahme der axialen Quantenzahl 1 für den Grundzustand in der Reihe Benzol-Graphit ist verschieden von der von E. Hückel vertretenen Auffassung (1), der den ψ-Funktionen der nicht in einfachen Bindungen unterzubringenden Valenzelektronen beim Benzol eine Knotenebene in der Molekülebene für den Grundzustand zuweist, also mit der axialen Quantenzahl 2 beginnt.

Die Schichthöhe des Graphits mit 3,25 Å stellt das Doppelte des Wirkungsradius des Kohlenstoffatoms nach den Messungen von Magat beim Kohlenoxyd dar (22). Dieser Wert

ist hiernach für alle Verhältnisse, bei denen sich die Moleküle der Aromaten gegenseitig genügend „einsperren", gleich dem im Graphit.

Wir unterscheiden mit E. Hückel (1) die in einfachen Bindungen unterzubringenden Valenzelektronen von den nicht in einfachen Bindungen unterzubringenden; erstere nennen wir der Einfachheit halber *A*-Elektronen, letztere *B*-Elektronen (23); wir wählen absichtlich neutrale Bezeichnungen, die keinen Hinweis auf Atom- oder Molekülterme enthalten, um die damit verknüpften Unsicherheiten zu vermeiden (24). Die *A*-Elektronen sind hiernach verhältnismäßig fest gebunden, kernnahe und dementsprechend von erheblicher Nullpunktsenergie, die B-Elektronen kernferner, von kleinerer Nullpunktsenergie; sie stellen das Fermigas „freier" Leitungselektronen dar. Da im Graphit je Kohlenstoffatom ein *B*-Elektron vorhanden ist, so ist der Graphit ein einwertiges Metall; bei ihm liegen ganz ähnliche Verhältnisse vor wie beim Aluminium, bei dem nach Brillouin (25) von den drei Valenzelektronen zwei gebunden, das dritte „frei" ist.

Lonsdale (26) hat auf Grund der Untersuchungen über die diamagnetische Anisotropie für das Benzol ein Modell entwickelt, das zwar schematisch ist, bei dem aber die Unterschiede zwischen *A*- und *B*-Elektronen deutlich hervortreten (Fig. 1). Hiernach sind die *A*-Elektronen

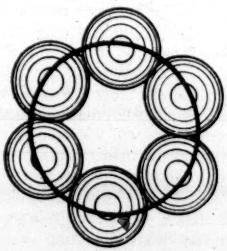


Fig. 1. Die Verteilung der *A*- und *B*-Elektronen im Benzol nach Lonsdale auf Grund der diamagnetischen Untersuchungen.

kugelsymmetrisch um die Kohlenstoffkerne verteilt, während die *B*-Elektronen unter dem Einfluß des Magnetfeldes im Kreise um die 6 Rümpfe umlaufen; das Radiusmittel ihrer Bahnen ist durch die stark ausgezogene Kreislinie gekennzeichnet, die in der Ebene der Kerne liegt und letztere umschließt; der Radius der Kugeln der *A*-Elektronen entspricht dem halben Abstand der *C*-Atome in den Aromaten und im Graphit; die Figur gilt für Bewegungen in einem Magnetfeld, das senkrecht zur Molekülebene angreift.

II. Die Ermittlung der Nullpunktsenergie der Leitungselektronen im Graphit

In der Fermi-Sommerfeldschen Gleichung (1) ist eine Beziehung zwischen der Dichte der Leitungselektronen und ihrer mittleren Nullpunktsenergie gegeben. Auf der rechten Seite von (1) ist n die einzige Variable. Die Kenntnis ihres Wertes würde uns in die Lage versetzen, anzugeben, wie viele Valenzelektronen je Kohlenstoffatom „frei" sind. Da $\bar{\varepsilon}$ sich nicht direkt messen läßt, muß man eine Beziehung zu anderen Größen suchen; diese liefert z. B. die Sublimationswärme beim absoluten Nullpunkt S_0. Sie wurde zuerst von Frenkel benützt, um die Austrittsarbeit von Metallen zu berechnen (27), doch waren die Überlegungen nicht einwandfrei, wie Bethe gezeigt hat (28). S_0 stellt die Arbeit dar, die benötigt wird, um bei $T = 0$ den Metallkristall in Atome zu zerlegen; sie wird aus der Sublimationswärme bei der Temperatur $T = T_S$ nach der Definition von Rabinowitsch und Thilo (29) mit Hilfe des folgenden Kreisprozesses erhalten:

$$\begin{array}{ccc} [Me] & \xrightarrow{\quad -Q \quad} & (Me)_{T_S} \\ & \nwarrow^{+\,S_0} & \downarrow {\scriptstyle +\,\frac{3}{2}RT_S} \\ & & (Me)_{T_0} \end{array} \qquad (2)$$

Also

$$S_0 = Q - \tfrac{3}{2}RT_S = W_{S_m} + W_V + 3RT_S - \tfrac{3}{2}RT_S$$

$$S_0 = W_{S_m} + W_V + \tfrac{3}{2}RT_S. \qquad (3)$$

Hier ist W_{S_m} die Schmelzwärme, W_V die Verdampfungswärme. S_0 ist gleich der Summe der potentiellen und kinetischen Energien der Ionen und Leitungselektronen, also gleich der Gitterenergie; wir nennen sie W. Nun wird das System beim absoluten Nullpunkt betrachtet, also besteht seine kinetische Energie lediglich aus der Nullpunktsenergie seiner Leitungselektronen, da seine Ionen ruhen. Nach dem Bohr-Sommerfeldschen Theorem (30) ist in jedem System von ruhenden Kernen und Elektronen, die sich in beliebigen Bahnen mit Geschwindigkeiten klein gegen die Lichtgeschwindigkeit c bewegen, die kinetische Energie L im Zeitmittel bis auf das Vorzeichen gleich der Hälfte der potentiellen V; dies Theorem fällt bekanntlich unter den Virialsatz (31).

Da $W_0 = V_0 + L_0$

ist, so folgt: $-W_0 = L_0 \qquad (4)$

Das Endergebnis: $\bar{\varepsilon} = S_0 \qquad (5)$

unterscheidet sich nur formal von dem von Bethe (32)

$w =$ ⅔ Sublimationswärme. (6)

Hier ist w, die Austrittsarbeit, gleich Φ_0, dem Mittelwert des ungestörten Fermipotentials gesetzt, der für einwertige Metalle gleich der Grenzenergie der Fermiverteilung eines Gases „freier" Elektronen, also gleich $^3/_5\,\bar{\varepsilon}$ ist. Die Deutung des Ergebnisses nach Bethe ist die folgende: Durch Zusammenfügen zum Metall nimmt die Gesamtenergie um ebensoviel ab, wie die kinetische Energie der Elektronen zunimmt. Nun bleibt die letztere bei den innern Elektronen fast unverändert, bei den Valenzelektronen auf dem inneren Teil ihrer Bahnen ebenfalls, nur bei den außerhalb des Rumpfes liegenden Stücken nimmt sie zu. Dort beträgt sie im freien Atom nahezu Null, hier im Mittel $^3/_5\,\Phi$, wobei Φ bei den einwertigen Metallen, insbesondere den Alkalien, gleich Φ_0, der Grenzenergie eines Gases freier Elektronen gesetzt werden kann.

Wir wollen uns zunächst von der Brauchbarkeit der Gleichung (5) durch Prüfung ihrer Angaben bei einfachen Metallen überzeugen und die Resultate, die auf Grund der von Rabinowitsch und Thilo berechneten Werte von S_0 erhalten werden, mit den auf andere Weise erhaltenen vergleichen.

Der Berechnung von S_0 nach (2) legten Rabinowitsch und Thilo (29) die Formel für die Verdampfungswärme W_V von von Wartenberg (33)

$$W_V = 7{,}4 \cdot T_S \cdot \log T_S$$

zugrunde. Die Brauchbarkeit dieser Formel hat von Wartenberg bei den Alkalien an zahlreichen Beispielen erwiesen (33). Die Werte von Rabinowitsch und Thilo hat auch Grimm zur Berechnung der Atombildungsarbeiten (34) und der Atomspaltungsarbeiten (35) benützt. Die aus den Dampfdrucken von Kelley (36) berechneten Werte differieren hiervon vielfach; doch wird hierdurch an dem Gang der auftretenden Differenzen meist nichts Wesentliches geändert. Da die Dampfdrucke im allgemeinen schwieriger zu ermitteln sind als die Siedepunkte, bleiben wir bei den Angaben von Rabinowitsch und Thilo; eine große Differenz zwischen den letzteren Werten und denen von Kelley ergibt sich beim Graphit; aber gerade hier wird der Wert von Rabinowitsch und Thilo durch eine Fülle von experimentellem Material gestützt; wir kommen hierauf noch zurück.

Die Tabelle 1 gibt in der zweiten Spalte das Atomvolumen A_V, in der dritten den Wert von S_0, die letzte Spalte gibt die Differenz $\bar{\varepsilon}_1 - S_0$, wo $\bar{\varepsilon}_1$ bedeutet, daß es sich um die mittlere Nullpunktsenergie von Metallen handelt, die nur ein Valenzelektron ins Gitter schicken. Alle Differenzen sind positiv und bei den oberen Gliedern der Reihe sehr klein. Die Energiewerte sind in kcal angegeben.

Tabelle 1

Metall	A_V	S_0	$\bar{\varepsilon}_1$	$\bar{\varepsilon}_1 - S_0$
Li	13,1	46	63	+17
Na	24,1	30	43,5	+13,5
K	44,96	26,5	28,4	+ 1,9
Rb	53,84	24,8	25,4	+ 0,6
Cs	67,2	24	25,1	+ 1,1

Der Gang der Abweichungen ist unverkennbar: die Differenz $\bar{\varepsilon}_1 - S_0$ wird um so größer, je kleiner das Atomvolumen, je kleiner also der mittlere Abstand zweier Leitungselektronen wird. Dies sind aber gerade die Verhältnisse, bei denen der Kopplungseffekt von Elektronen antiparallelen Spins besonders in die Erscheinung tritt. Dieser Effekt bewirkt, daß die theoretische Sublimationswärme, ausgedrückt durch $\bar{\varepsilon}_1$, verkleinert wird (37). Bezeichnen wir die Größe dieses stets positiven Effektes mit ΔW, so ist:

$$-W_0 + \Delta W = S_0 = \bar{\varepsilon}_K, \qquad (7)$$

wo $\bar{\varepsilon}_K$ die mittlere Nullpunktsenergie der „freien" Valenzelektronen unter Berücksichtigung des Kopplungseffektes ist. Da $\bar{\varepsilon}_1$ hierbei verkleinert wird, muß die Zahl der Leitungselektronen in der Volumeneinheit abnehmen.

Aus Gleichung (5) und (7) folgt:

$$\bar{\varepsilon} - S_0 = \Delta W, \qquad (8)$$

was, wie wir sehen werden, annähernd zutrifft.

Fröhlich deutet die Differenz durch die Annahme, daß die „scheinbare Masse der Elektronen größer als die wirkliche ist" (38). Da es sich aber hier um Geschwindigkeiten handelt, die klein sind im Verhältnis zur Lichtgeschwindigkeit — sie liegen um 10^8 cm, also cm · sek^{-1} —, so kann eine scheinbare Massenänderung wohl kaum eine Rolle spielen. Die Deutung durch den Kopplungseffekt erscheint daher wahrscheinlicher.

Unsere Gleichung (5) ist nicht wie (6) auf die einwertigen Metalle beschränkt, wir können sie also auf die mehrwertigen übertragen. Die Tabelle 2 gibt die analogen Zahlen wie Tabelle 1 für zwei- und mehrwertige Metalle mit abgeschlossenen inneren Schalen; hier ist $\bar{\varepsilon}_1$ unter der Voraussetzung berechnet, daß nur 1 Valenzelektron je Atom „frei" ist.

Tabelle 2

Metall	A_V	S_0	$\bar{\varepsilon}_1$	$\bar{\varepsilon}_1 - S_0$
Mg	14,0	40,7	61,8	+21,1
Ca	26,0	39	40,9	+ 1,9
Sr	33,7	39	34,4	− 4,6
Ba	38,2	39	31,6	− 7,4
Al	10,0	60	77,3	+17,3

Tabelle 3

Werte von n_F/n_1, ermittelt nach verschiedenen Methoden

Methode	*Li*	*Na*	*K*	*Rb*	*Cs*	*Mg*	*Ca*	*Sr*	*Ba*	*Al*
Aus S_0	62,4	59	90,6	97,6	94,6	54	93	< 121	< 137	68
Nach Wood (39)..	55	110	97	94	85					
Optisch (40).....	—	90	80	80	90					
Optisch (41).....	70	100	90	80	70					
Leitfähigkeit (42)	—	90	80	—	—					
Leitfähigkeit (43)	(7)	80	80	80	90	60	80	20	20	60
Hall-Effekt (44)	70	95	80	80						

Der positive Wert der Differenz $\bar{\varepsilon}_1 - S_0$ bedeutet wie oben, daß weniger als ein Valenzelektron je Atom „frei" ist, der negative, daß es mehr sind; daß hiernach die Zahl der „freien" Valenzelektronen je Atom in der Reihe *Mg-Ba* mit wachsendem Atomvolumen zunimmt, entspricht den Erfahrungen bei den Alkalimetallen (Tabelle 1). Aluminium schickt hiernach in Übereinstimmung mit den Überlegungen von Brillouin nur annähernd ein Valenzelektron ins Gitter (25). Die Werte für S_0 sind bei *Sr* und *Ba* wahrscheinlich zu hoch; es ist ein Absinken von S_0 mit steigendem Atomvolumen zu erwarten, wie dies auch die Werte von Kelley zeigen. Dann aber würde der numerische Wert der Differenz $\bar{\varepsilon}_1 - S_0$ für diese Metalle klein werden.

Die in den Tabellen 1 und 2 wiedergegebenen Werte für die Differenz $\bar{\varepsilon}_1 - S_0$ gestatten nunmehr, die „effektive Zahl" der Leitungselektronen zu bestimmen und sie mit den Ergebnissen anderer Methoden zu vergleichen. Dies ist in Tabelle 3 geschehen. Es ist gemäß Gleichung (1)

$$\frac{n_F}{n_1} = \left(\frac{S_0}{\bar{\varepsilon}_1}\right)^{3/2}. \qquad (9)$$

In der ersten Zeile sind die aus den Sublimationsdaten von Rabinowitsch und Thilo ermittelten Werte angegeben. Der Wert für *Na* ist wahrscheinlich zu klein; die anderen Werte der ersten Zeile erscheinen vertrauenswert und stimmen in den meisten Fällen mit den nach anderen Methoden ermittelten innerhalb der Fehlergrenzen, die oftmals beträchtlich sind, überein. Was insbesondere die Alkalimetalle betrifft, so herrscht in der Literatur Übereinstimmung darüber, daß die Valenzelektronen nahezu völlig als „frei" betrachtet werden dürfen; nur das dem Magnesium nahestehende Lithium macht eine Ausnahme; die aus der Leitfähigkeit für Lithium errechnete Zahl von 7 Proz. ist indessen nach Fröhlich (43) sicher falsch; dasselbe dürfte auch für die Werte von *Sr* und *Ba* nach der Leitfähigkeitsmethode gelten, die völlig aus der Reihe herausfallen. Das Ergebnis ist also, daß man mit Hilfe der Gleichung (5) und der Sublimationswärmen von Rabinowitsch und Thilo befriedigende Werte erhält, die innerhalb der Fehlergrenzen mit den nach anderen Methoden erhaltenen übereinstimmen.

Die Übertragung dieser Ergebnisse auf den Graphit ist nun aus zwei Gründen nicht ohne weiteres möglich, einmal weil gerade hier die Angaben über die Sublimationswärme sehr starken Schwankungen unterliegen, und dann deshalb, weil die Dichteverteilung der *B*-Elektronen im Graphit im Gegensatz zu den bisher betrachteten Metallen sehr ungleichmäßig ist, so daß hier die einfache Bestimmung von n, der Grundlage für die Berechnung von $\bar{\varepsilon}$, in der üblichen Weise nicht möglich ist. Beide Punkte müssen wir zunächst klarstellen, ehe wir zur Berechnung der Nullpunktsenergie des Graphits schreiten können.

Die Sublimationswärme von Graphit wird von Grimm entsprechend dem Wert von Rabinowitsch und Thilo zu 150 kcal angesetzt (35). Dieser Wert liefert für die Spaltungsarbeit der $C_{ar} - C_{ar}$-Bindung im Graphit 100 kcal und stimmt damit gut mit dem Wert der mit Hilfe der Verbrennungswärmen des Graphits und der Aromaten erhaltenen von 96 kcal unter Berücksichtigung der Adsorptionswärmen zwischen den Schichten überein. Wie Grimm ausgeführt hat (45), stimmt dieser Wert auch mit der von Kaplan (46) und Birge (47) unabhängig voneinander zu 153 kcal ermittelten Sublimationswärme des Kohlenstoffs überein, die durch spektroskopische Bestimmung der Spaltungsarbeit der *CO*-Molekel errechnet wurde. Demgegenüber erscheint der von Kelley angegebene Wert von 199 kcal (36) als wesentlich zu hoch. Wir bleiben also bei dem Grimmschen Wert. Fassen wir die aromatische Bindung im Sinne von London (48) als Dreielektronenbindung nach Pauling (49) auf, so ergibt sich die Bindungsenergie des *B*-Elektrons wie folgt: Kalorischer Wert der Bindung $C_{ar} - C_{ar} = 96$ kcal; kalorischer Wert der einfachen $C-C$-Bindung = 71 kcal; somit Bindungswert des *B*-Elektrons 25 kcal, entsprechend ungefähr 1 eV. Da wie wir gleich zeigen werden, die mittlere Nullpunkts-

energie der B-Elektronen unter Berücksichtigung der ungleichmäßigen Dichteverteilung der B-Elektronen in der Graphitschicht 6,83 eV beträgt, so ist die kinetische Energie der B-Elektronen im Graphit etwa 7mal größer als ihre Bindungsenergie; schon aus diesem Grunde wird man erwarten, daß die B-Elektronen im Graphit frei sind und das Verhältnis n_F/n_1 nicht weit von 100 Proz. liegt. Wir werden sehen, daß dies in der Tat der Fall ist.

Die Schichtenstruktur des Graphits und die axiale Quantenzahl 1 für den Grundzustand bedingen, daß sich die Leitungselektronen bevorzugt in der Ebene der Kohlenstoffatome bewegen und die Randpartien der Schichten praktisch frei von Leitungselektronen sind. Dem entspricht, daß Übergänge von einer zur nächsten Schicht praktisch nicht eintreten (5). Dadurch wird der den Leitungselektronen zur Verfügung stehende Raum verkleinert, was ein weiteres Wachsen der ohnehin schon beträchtlichen Nullpunktsenergie der Elektronen des Graphits zur Folge hat. Diese beträgt ohne Berücksichtigung dieses Effektes unter der Annahme, daß pro Kohlenstoffatom ein Leitungselektron vorhanden ist, 5,21 eV (4), mit Berücksichtigung aber, wie wir sogleich sehen werden, 6,83 eV.

Wir betrachten die Graphitschichten näherungsweise als isolierte, monomolekulare Filme; dies ist berechtigt, da ja, wie bereits betont, die Leitfähigkeit senkrecht zur Schichtebene nur 1 Proz. der in Richtung der Schichtebene beträgt. Zur Berechnung der Nullpunktsenergie der B-Elektronen des Graphits verfahren wir so, daß wir zunächst die mittlere Dichte $\bar{\varrho}$ aus dem Verlauf der Dichtefunktion in Richtung senkrecht zur Schicht (z-Richtung) bestimmen; hier findet auch die größte Dichteänderung statt, auf deren Ermittlung wir uns beschränken. Wir bestimmen durch graphische und rechnerische Integration die mittlere Dichte $\bar{\varrho}$, die, wie sich zeigen wird, das 1,5fache der aus den Abmessungen des Graphitkastens (5) berechneten Dichte n beträgt. Mit den B-Elektronen der mittleren Dichte $\bar{\varrho}$ füllen wir dann den Querschnitt der Schicht in der Nähe der Kohlenstoffebene an, wobei die Randpartien in der Nähe der Schichtgrenzen leer bleiben (Fig. 2). In dem besetzten Teil des Querschnitts betrachten wir die Dichte als konstant und berechnen die mittlere Nullpunktsenergie nach (1). Der Verlauf der Dichtefunktion wird näherungsweise gegeben durch:

$$H^2(z) = \frac{2}{c} \sin^2 \frac{q \cdot \pi}{c} z \,, \qquad (10)$$

wo c die Schichthöhe = 3,25 Å, q die Quantenzahl in der z-Richtung ist, die für den betrachteten Grundzustand den Wert 1 hat. Der Verlauf der Dichtefunktion ist in Fig. 2 gegeben; hier stellt die Ordinate die z-Richtung, die Abszisse die Dichte dar, die von 0–2 wächst, wobei der bei Annahme konstanter Dichte berechnete Wert $n = 11{,}75$ mal 10^{22} B-Elektronen pro ccm gleich 1 gesetzt ist.

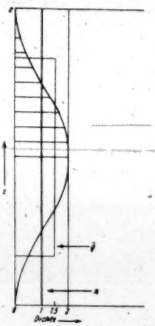


Fig. 2. Verlauf der Funktion $H^2(z)$.

Zur Bildung des Mittelwertes verfahren wir in bekannter Weise nach dem Schema (50):

$$\bar{f}(n) = \frac{\int_a^b f(n) W(n)\, dn}{\int_a^b W(n)\, dn} \,, \qquad (11)$$

wo $\bar{f}(n)$ der Mittelwert von $f(n)$ ist, der in dem Intervall $a \leq n \leq b$ bestimmt werden soll. Wir haben also den Mittelwert von $f(n) = \varrho$ in dem Intervall 0 bis c zu bestimmen, wo $W(n)$ durch Gleichung (10) gegeben ist. Wir betrachten den Dichteverlauf in einem Quader, dessen Höhe gleich der Schichthöhe und dessen Grundfläche 1mal 1 Å ist. Für die graphische Auswertung ist es bequemer, die Gleichung (11) in folgender Form zu schreiben:

$$\bar{\varrho} = \frac{\sum \varrho_i f_i}{F} = \frac{\sum \varrho_i dn}{n} \,, \qquad (12)$$

wo f_i die differentiellen Teilabschnitte der Kurvenfläche (Fig. 2), F die Gesamtfläche darstellt; ϱ_i ist die zu f_i gehörige Dichte. Die graphische Auswertung ergibt, daß bei 18 Proz. der B-Elektronen die Dichte unter 11,75 mal 10^{22} ccm, bei 82 Proz. darüber liegt.

Tabelle 4

Beziehungen zwischen ΔW und $\bar{\varepsilon}_1 - S_0$

	Li	*Na*	*K*	*Rb*	*Cs*	*Mg*	*Ca*	*Sr*	*Ba*	*Al*
$2r_0$	3,45	4,21	5,23	5,54	5,96	3,53	4,34	4,74	4,94	3,16
r_0^*	3,27	3,99	4,95	4,95	5,64	3,34	4,10	4,48	4,67	2,99
n	4,6	2,5	1,35	1,1	0,9	4,3	2,3	1,8	1,6	6,06
b	0,10	0,11	0,13	0,13	0,138	0,1	0,11	0,12	0,125	0,09
ΔW	6,9	4,6	1,15	1,15	0,7	6,9	4,6	2,1	1,4	10,6
$\bar{\varepsilon} - S_0$	+ 17	+ 12,9	+ 1,8	+ 0,4	+ 0,9	+ 20,8	+ 1,9	− 4,6	− 7,4	+ 17,3

Da weiter

$$dn = n\,H^2(z)\,dz,\quad \varrho_1 = \frac{dn}{dz \cdot 1\,\text{Å}^2} \qquad (13)$$

so folgt:

$$\bar{\varrho} = \int_0^c \frac{n^2 H^4(z)\,dz}{n} = \frac{4}{c^2} \cdot n \int_0^c \sin^4 \pi \frac{z}{c}\,dz,$$

und mit $\pi z/c = t$

$$\bar{\varrho} = \frac{4n}{\pi} \int_0^\pi \sin^4 t \cdot dt = \frac{4n}{\pi} \cdot \frac{3}{8} \cdot \pi = 1{,}5\,n. \qquad (13)$$

Somit ist die mittlere Dichte der B-Elektronen im Graphit: $\bar{\varrho} = 1{,}5$ mal 11,75 mal $10^{22} = 17{,}63$ mal 10^{22} ccm und die mittlere Nullpunktsenergie:

$$\bar{\varepsilon} = 6{,}83\,\text{eV} = 157\,\text{kcal}.$$

Für Graphit ergeben sich also die Werte:

	A_V	S_0	$\bar{\varepsilon}_1$	$\bar{\varepsilon}_1 - S_0$	$\frac{n_E}{n}$
Graphit	5,5	150	157	+7	93

Die „effektive Zahl" wird 97 statt 93, wenn wir statt der Sublimationswärme von Grimm den spektroskopischen Wert von Kaplan und Birge mit 153 kcal einsetzen.

Der Kopplungseffekt ist nach Wigner-Seitz um so geringer, je größer die Geschwindigkeit der Leitungselektronen ist (37). Beim Graphit mit seiner hohen Nullpunktsenergie kann er daher, wie bereits erwähnt, keine nennenswerte Rolle spielen, dagegen ist er bei den anderen bisher untersuchten Metallen von Einfluß und diesen wollen wir noch kurz besprechen.

Wie bereits ausgeführt wurde, liefert der Kopplungseffekt einen positiven Beitrag ΔW zur Gesamtenergie $-W$; hierdurch wird die theoretische Sublimationswärme S_0, ausgedrückt durch $\bar{\varepsilon}$, um diesen Betrag erniedrigt. Die Größe ΔW ist gegeben durch die Gleichung (51):

$$\Delta W = (0{,}14 - b)\,\frac{e^2}{r_0} \qquad (14)$$

und b durch:

r_0^* in atomaren Einheiten	1	2	5	10
$b =$	0,05	0,075	0,13	0,175

Die Tabelle 4 gibt die Ergebnisse für ΔW auf Grund von Gleichung (14) für die bisher untersuchten Metalle; hier bedeutet r_0^* den Radius der Wigner-Seitzschen Einheitskugel in atomaren Einheiten, r_0 in Å

$$r_0 = \sqrt[3]{\frac{3}{4\pi} \cdot \frac{A_V}{6{,}06 \cdot 10^{23}}}.$$

n ist wie bisher die Zahl der Leitungselektronen in der Volumeneinheit; sie ist angegeben in 10^{22} Einheiten.

Man sieht, daß bei Berücksichtigung von ΔW die Differenzen $\bar{\varepsilon}_1 - S_0$ praktisch in den meisten Fällen verschwinden; es wurde schon oben darauf hingewiesen, daß der numerische Wert der Differenz $\bar{\varepsilon}_1 - S_0$ bei *Sr* und *Ba* wahrscheinlich etwas zu groß ist. Im ganzen darf man das Ergebnis als eine Bestätigung des Vorhandenseins des Kopplungseffektes von Wigner-Seitz und der Brauchbarkeit der Werte von Rabinowitsch und Thilo betrachten.

III. Die Verteilung der Dichte der B-Elektronen in der Basisebene der Graphitschicht

Im vorangegangenen Abschnitt haben wir gezeigt, daß die Verteilung der Dichte der B-Elektronen im Querschnitt der Graphitschicht sehr ungleichmäßig ist, indem die B-Elektronen nach der Mitte, der Basisebene hin, zusammenrücken. Aber auch in dieser selbst finden sich – wenn auch in geringerem Maße – Dichteunterschiede, wie aus einfachen statistischen Überlegungen hervorgeht:

Je weiter wir in der Reihe Benzol-Graphit fortschreiten, um so kleiner wird die Zahl der pro Sechseck (Benzolkern) vorhandenen B-Elektronen, wie die folgende Zusammenstellung zeigt:

Benzol	Naphthalin	Anthracen	Pyren	Ringförmiger KW von Pauling (52)	Graphit
C_6H_6 $^6/_1 = 6$	$C_{10}H_8$ $^{10}/_2 = 5$	$C_{14}H_{10}$ $^{14}/_3 = 4{,}67$	$C_{16}H_{10}$ $^{16}/_4 = 4$	$C_{150}H_{30}$ $^{150}/_{61} = 2{,}46$	2

Die Zahl der *B*-Elektronen sinkt also von 6 beim Anfangsglied auf 2 beim Endglied der Reihe je Benzolkern. Dies bedeutet nun keineswegs, daß die mittlere Dichte der *B*-Elektronen im Benzol größer ist als im Graphit; das Gegenteil ist der Fall: die Dichte der *B*-Elektronen steigt kontinuierlich in der Reihe Benzol-Graphit. Dieser scheinbare Widerspruch klärt sich dadurch auf, daß im Querschnitt des Zylinderkastens des Benzols, der die 6 *B*-Elektronen einschließt, die Fläche des Benzolkerns nur rund den fünften Teil der Gesamtfläche einnimmt (51). Somit ist die mittlere Dichte der *B*-Elektronen in Sechsergruppen kleiner als die in Zweiergruppen.

Es ist nun sehr unwahrscheinlich, daß im Graphit die *B*-Elektronen nur in Zweiergruppen untergebracht, also gleichmäßig über die sechseckigen Waben einer Basisfläche verteilt sind. Denn es besteht erfahrungsgemäß die Tendenz zur Bildung der besonders stabilen Sechserkonfiguration von *B*-Elektronen. Schon vor 50 Jahren hat hierauf — wenn auch in etwas anderer Ausdrucksweise — E. Bamberger hingewiesen (53); er hat diese These durch ein großes Beobachtungsmaterial belegt. In voller Übereinstimmung hiermit haben sowohl die Überlegungen von E. Hückel auf Grund der Störungsrechnung (1) wie die meinige auf Grund des Kastenmodells (15) für die Zahl von 6 *B*-Elektronen in Aromaten ein abgeschlossenes System ergeben; bei diesen flachgebauten Substanzen liegen andere Verhältnisse vor wie bei den meisten übrigen, die durch die Lewisschen Achterschalen charakterisiert sind. Es ist daher wahrscheinlich, daß sich im Graphit neben den Zweiergruppen eines Niveaus auch Sechsergruppen befinden. Beim Anlegen eines magnetischen Feldes werden die *B*-Elektronen einer Sechsergruppe Bahnen beschreiben, die auf die Umgebung des zugehörigen Benzolkerns beschränkt sind; ihr Radiusmittel stimmt, wie aus Fig. 1 hervorgeht, ungefähr mit dem Radius des Benzolrings überein. Dagegen werden die *B*-Elektronen der Zweiergruppen Bahnen mit größerem Radius beschreiben, der z. B. für die beiden *B*-Elektronen des mittleren Benzolkerns im Anthrazen der Fläche des ganzen Moleküls entspricht (54). Auf Grund dieser einfachen Überlegungen läßt sich die diamagnetische Anisotropie des Graphits und der aromatischen Kohlenwasserstoffe mit gutem Erfolge berechnen, wie ich zeigen konnte (55); dies spricht sehr für die Richtigkeit der Annahme von Sechsergruppen im Graphit und den höheren Aromaten.

Wie man sich die Aufteilung der *B*-Elektronen im Graphit im einzelnen zu denken hat, mag dahingestellt bleiben. Es erscheint zunächst recht unwahrscheinlich, daß sich im Riesenmolekül des Graphits eine bestimmte Anordnung von Zweier- und Sechsergruppen einstellen sollte. Aber homogene Riesenkristalle gibt es ja auch nicht, sie bestehen bekanntlich aus Mosaikblöckchen mit einer Kantenlänge unter 10^{-4} bis 10^{-5} cm; bei solchen Abmessungen können sich aber schon bestimmte Anordnungen ausbilden, wie sie bei den unteren Gliedern der kondensierten Aromaten wohl sicher vorliegen (54). Die Sechsecke zweier aufeinander folgenden Schichten im Graphitgitter sind bekanntlich gegeneinander verschoben. Man kann diese Verschiebungen mit den genannten Anordnungen in Zusammenhang bringen.

Die Elektronendichte im Graphit ist also Schwankungen ausgesetzt, die im Querschnitt sehr erheblich sind, und wahrscheinlich — wenn auch in schwächerem Maße — senkrecht hierzu in den Basisebenen auftreten, wozu dann noch die bekannten Dichtesteigerungen in Kernnähe kommen. Die in der Metalltheorie für Leitungselektronen allgemein benützte Näherung:

$$\psi^2 = \text{const}$$

ist also hier nicht zulässig. Dies ist in erster Linie eine Folge der axialen Quantenzahl 1, die das Schichtengitter des Graphits zu einer Anhäufung von „zweidimensionalen" Kristallen macht; da zwischen diesen Schichten praktisch kein Elektronenübergang eintritt, können wir sie näherungsweise als durch unendlich hohe Potentialwände voneinander getrennte, flache Kasten darstellen.

IV. Zusammenfassung und Bestätigung durch chemische Erfahrungen

Das Kastenmodell des Graphits bzw. der Graphitschicht, das sich eng an das Kastenmodell der Aromaten anschließt, gibt die höchst wichtige Eigenschaft des Graphits, senkrecht zu den Schichtebenen kaum zu leiten, in einfacher Weise wieder; es liefert im Grundzustand die axiale Quantenzahl 1, die eine Anhäufung der *B*-Elektronen in der Ebene der Kohlenstoffkerne ergibt. Diese Anhäufung muß als erwiesen

betrachtet werden. Sie rührt offenbar daher, daß die Coulombsche Attraktion der in einer Ebene gelagerten Kohlenstoffionen die *B*-Elektronen in diese Ebene oder in ihre unmittelbare Nähe führt. Dazu kommt die Coulombsche Abstoßung der die Kohlenstoffebenen umhüllenden *B*-Elektronen aufeinanderfolgender Schichten. Diese Überlegung liegt auch der Berechnung der Dichte und der Nullpunktsenergie der *B*-Elektronen des Graphits zugrunde: ihre mittlere Dichte ist mit 17,6 mal 10^{22} höher als in irgendeinem bekannten Metall. Die mittlere Nullpunktsenergie der *B*-Elektronen liegt mit 6,8 eV in der Höhe der maximalen Nullpunktsenergie des Kupfers (7 eV); sie ist etwa 7mal größer als ihre Bindungsenergie (1 eV). Die *B*-Elektronen des Graphits sind also „frei"; hiermit steht die auf Grund der Sublimationswärme S_0 ermittelte effektive Zahl der Leitungselektronen in Übereinstimmung.

Wenn nun eine Reaktion des Graphits eintreten soll, so ist dies nach den entwickelten Vorstellungen nur möglich, wenn die *B*-Elektronen senkrecht zur Basisebene gehoben werden: der Anregungszustand ist wie bei allen Aromaten durch die axiale Quantenzahl 2 gekennzeichnet. Hierbei wird der Quantensprung durch die Elektronenaffinität des Reaktionspartners erleichtert. Man wird also erwarten, daß der Reaktionspartner des Graphits elektronenaffin ist und daß er senkrecht zur Ebene der Graphitschicht angreift. Alle Erfahrungen bestätigen diesen Schluß: So haben Ruff, Hofmann und andere gezeigt (56), daß bei der Einwirkung von Sauerstoff auf Graphit bei höheren Temperaturen der Sauerstoff nicht etwa in Richtung der Schichten, sondern senkrecht hierzu angreift, um beim vorsichtigen Erhitzen des zunächst gebildeten „Graphitoxydes" im Vakuum zum Rande zu wandern und das Gitter unter *CO*- und CO_2-Bildung abzubauen. Der chemische Angriff erfolgt also zunächst in der Richtung, in der nach der hier entwickelten Vorstellung das *B*-Elektron gehoben wird, worauf dann ein Umklappen in Richtung der Basisflächen erfolgt. Wir werden zeigen, daß dies auch der Mechanismus bei den einfachen Aromaten ist.

Eine weitere Hebung des *B*-Elektrons in axialer Richtung führt zur Ionisation. Bei den Graphitsalzen mit starken Säuren, die Rüdorff und Hofmann untersuchten (57), wird jede Graphitschicht als positives Makrometallion betrachtet. Die negativen Säureionen werden hierbei unter starker Vergrößerung des Abstandes der Basisebenen zusammen mit elektrisch neutralen Säuremolekülen zwischen den Schichten eingebaut. Besonders interessant ist der Einbau von Ferrichlorid zwischen den Graphitschichten, den Rüdorff und Schulz untersuchten. Hier werden die Bestandteile des Eisenchlorids in drei Ebenen so zwischen die Schichten eingelagert, daß den beiden begrenzenden Graphitschichten je eine Ebene von Chloratomen benachbart ist, während die Eisenatome in der Mitte zwischen diesen gelagert sind. Überraschend ist, daß das elektrische Leitvermögen sich dabei zunächst trotz der großen Zunahme des Abstandes der Basisebenen nicht ändert; erst wenn der Eisenchloridgehalt über 57 Proz. steigt, nimmt die Leitfähigkeit rasch ab, um einem Grenzwert zuzustreben (58). An Hand der obigen Ausführungen kann man dies so deuten, daß unter dem Einfluß der der Graphitschicht anliegenden elektronenaffinen Chloratome eine Vergrößerung des effektiven Leitungsquerschnittes der Schicht eintritt, der ja normalerweise nicht ausgenützt ist; diese Vergrößerung würde dann den Verlust durch Einbau von Nichtleitern decken.

Ein wichtiger Punkt bei den vorstehenden Überlegungen ist die Annahme der axialen Quantenzahl 1 für den Grundzustand und 2 für den angeregten Zustand. Da der Graphit das Urbild aller Aromaten ist, gelten diese Überlegungen auch für das Benzol. Hier zeigt sich eine wesentliche Differenz mit der Benzoltheorie von E. Hückel, die im Grundzustand für die ψ-Funktionen der *B*-Elektronen eine Knotenebene in der Ebene der Kohlenstoffatome ergibt. Es scheint mir, daß das ganze Verhalten des Graphits zugunsten der Richtigkeit meiner Auffassung spricht.

Literaturverzeichnis

1) Vgl. z. B. E. Hückel, Z. Physik **70**, 204, 1931.
2) P. Debye u. P. Scherrer, Physik. Zeitschr. **18**, 291, 1917.
3) O. Schmidt, Z. physikal. Chem. (B) **47**, 46, 1940.
4) O. Schmidt, Z. physikal. Chem. (B) **47**, 5, 1940.
5) G. E. Washburn, Ann. Physik (4) **48**, 238, 1915.
6) A. Smekal, Die Physik **4**, 17, 173, 1936.
7) B. Gudden, Ergebn. exakt. Naturw. **13**, 224, 1932.
8) W. Meißner, H. Franz u. H. Westerhoff, Ann. Physik (5) **13**, 559, 1932.
9) O. Schmidt, Z. Elektrochem. **43**, 238, 1937; Z. physikal. Chem. (B) **42**, 84, 1939.
10) Fußnote 3) S. 44.
11) O. Schmidt, vgl. z. B. Z. physikal. Chem. (B) **42**, 83, 1939; insbes. S. 84.
12) E. Wigner u. F. Seitz, Phys. Rev. **43**, 804, 1933, **46**, 509, 1934. F. Seitz, das. **47**, 400, 1935.
13) J. C. Slater, Phys, Rev. **45**, 794, 1934; Rev. mod. Physics **6**, 225, 1934.
14) O. Schmidt u. H. Schmidt, Z. physikal. Chem. (B) **44**, 193, 1939.

15) O. Schmidt, Z. physikal. Chem. (B) **39**, 59, 1938; Die Naturwiss. **26**, 444, 1938; Ber. dtsch. chem. Ges. (A) **73**, 97, 1940; vgl. auch Zitat 11.
16) A. Sommerfeld u. H. Welker, Ann. Physik. (5) **32**, 56, 1938.
17) F. London, Z. physik. Chem. (B) **11**, 222, 1931.
18) A. C. B. Lovell, Proc. Roy. Soc. London (A) **157**, 311, 1936.
19) J. J. Thomson, Proc. Cambridge Philos. Soc. (2) **11**, 119, 1901.
20) J. E. Lennard-Jones u. H. J. Woods, Proc. Roy. Soc. London (A) **120**, 727, 1928.
21) H. Bethe in Handb. d. Physik XXIV/2, S. 419/420. Die Dicke der Graphitschicht ist noch kleiner als die, die Bethe für das zweidimensionale Metall annimmt.
22) M. Magat, Z. physikal. Chem. (B) **16**, 4, 1932.
23) O. Schmidt, Z. physikal. Chem. (B) **39**, 59, 1938.
24) G. Herzberg, Z. Physik. **57**, 601, 1929.
25) L. Brillouin, Quantenstatistik S. 314, 1931.
26) K. Lonsdale, Proc. Roy. Soc. London **159**, 149 (1937).
27) J. Frenkel, Z. Physik **49**, 31, 1928.
28) Zitat 21, S. 424.
29) E. Rabinowitsch u. E. Thilo, Z. physikal. Chem. (B) **6**, 298ff., 1929.
30) A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien I, 5. Aufl., S. 653, 1931.
31) A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien II, 2. Aufl., S. 172, 1939.
32) Zitat 21, S. 424–27.
33) H. von Wartenberg, Z. Elektrochem. **27**, 162, 568, 1921.
34) H. G. Grimm u. H. Wolff, Handb. d. Physik XXIV/2, S. 1073, 1933.
35) Zitat 34, S. 1004.
36) K. K. Kelley, Bull. U. S. Bureau of Mines, Nr. 383, 1935.
37) N. F. Mott u. H. Jones, Theory of properties of metals and alloys, S. 133, 1936.
38) H. Fröhlich, Elektronentheorie der Metalle, S. 267, 1936.
39) R. W. Wood, Phys. Rev. **44**, 353, 1933; Mott u. Jones, l. c. S. 122.
40) Zitat 38, S. 115.
41) Zitat 38, S. 116.
42) Zitat 38, S. 189.
43) Zitat 38, S. 190.
44) Zitat 38, S. 328.
45) Zitat 34, S. 999.
46) J. Kaplan, Phys. Rev. **35**, 957, 1930.
47) R. T. Birge, Trans. Faraday Soc. **25**, 707, 1929.
48) F. London, C. R. Acad. Sci. Paris **205**, 30, 1937.
49) L. Pauling u. E. B. Wilson, Introduction to quantum-mechanics 362, 1935.
50) E. Madelung, Mathematische Hilfsmittel, 222/23, 1936; Grimsehl-Tomaschek S. 447, 1929.
51) Zitat 3, S. 37.
52) L. Pauling, J. Chem. Physics **4**, 673, 1936.
53) E. Bamberger, Lieb. Ann. **257**, 1890; **47** 373, 1893.
54) Zitat 3, S. 33.
55) Zitat 3, S. 38.
56) O. Ruff, Z. Elektrochem. **44**, 335, 1938; U. Hofmann, Z. Elektrochem. **42**, 504, 1936; Z. angew. Chem. **47**, 37, 1934.
57) W. Rüdorff u. U. Hofmann, Z. anorg. Chem. **238**, 1, 1938; zum Zustandekommen dieser Salze ist Oxydation erforderlich.
58) W. Rüdorff u. H. Schulz, Z. anorg. Chem. **245**, 121, 1940.

Ziegelhausen b. Heidelberg, im Dezember 1940.

(Eingegangen 4. Januar 1941)

Entgegengesetzte axiale Einstellungen von Atomen im elektrischen Feld

Von J. Stark

Die Serienlinien des Wasserstoffs werden durch ein elektrisches Feld wenigstens bis zu 100000 Volt/cm in Komponenten zerlegt, die auf der roten und der violetten Seite der unzerlegten Linie symmetrisch um diese angeordnet sind. Beobachtet man diesen Effekt des elektrischen Feldes an der bewegten Intensität von Wasserstoffkanalstrahlen für den Fall der koaxialen Überlagerung von Feld und Kanalstrahlen bei geeignetem Gasdruck, so ist die Intensität der Mehrzahl der roten Komponenten größer als diejenige der entsprechenden violetten Komponenten, wenn das Feld und die Geschwindigkeit der Kanalstrahlen gleichgerichtet sind; umgekehrt sind die violetten Komponenten intensiver als die entsprechenden roten, wenn Feld und Kanalstrahlen gegengerichtet sind. Diese Beobachtung wurde von mir und H. Kirschbaum[1]) und H. Wilsar[2]) bereits im Jahre 1914 gemacht; eingehendere Beobachtungen[3]) folgten im Jahre 1938. Aber bereits im Jahre 1920 habe ich in meinem Nobel-Vortrag erklärt: „Diese Erscheinung ist ebenso merkwürdig wie wichtig. – Es sieht so aus, als ob das Wasserstoffatom oder dessen Ion im elektrischen Feld längs dessen Achse eine Polarität besäße, also zwei Seiten in dieser Achse habe." Diese Vermutung entwickelte sich später zu folgender Vorstellung[4]).

Das Elektron besitzt eine Drehbewegung um seine Figurenachse; im energetisch tiefsten Zustand des *H*-Atoms liegt die Achse seiner Drehbewegung in einer ausgezeichneten Achse des Atomkerns, in energetisch höheren Zuständen führt es Präzessionsbewegungen um die Atomachse aus. In einem überlagerten elektrischen Feld stellt sich das *H*-Atom axial in die Feldachse ein; es sind zwei entgegengesetzte axiale

1) J. Stark und H. Kirschbaum, Ann. Phys. **43**, 1006, 1914.
2) H. Wilsar, Gött. Nachr. S. 1, 1914.
3) J. Stark, R. Ritschl und H. Verleger, Physik. Zeitschr. **39**, 508, 1938.
4) J. Stark, Physik. Zeitschr. **38**, 349, 1937.

Einstellungen möglich; in der einen führt es seine Drehbewegungen auf der anodischen Feldseite, in der anderen auf der kathodischen Feldseite aus.

Die Erscheinung der entgegengesetzten axialen Einstellungen des *H*-Atoms im elektrischen Felde kann man nun überlagern mit dem sog. axialen Effekt der Kanalstrahlenbewegung. Dieser besteht in einer gewissen axialen Ordnung[5]) der Kanalstrahlenatome infolge ihrer Begegnung mit freien Elektronen oder verhältlich ruhenden Gasatomen; hierbei überwiegt die Anzahl derjenigen Atome, deren Elektron auf die Rückseite der Bewegung geworfen ist. Liegt auf dieser Rückseite die Anode des elektrischen Feldes, so erscheinen darum die dieser zugeordneten Komponenten des *H*-Atoms intensiver; liegt auf der Rückseite die Kathode des Feldes, so sind die kathodischen Komponenten intensiver als die anodischen. Die Intensitätsdissymmetrie der Komponenten der *H*-Serienlinien im koaxialen elektrischen Feld ist somit ein Beweis für die Erscheinung der entgegengesetzten axialen Einstellungen[6]) des *H*-Atoms im elektrischen Felde.

Es erhebt sich nun die Frage, ob außer dem Wasserstoffatom auch die schwereren Atome im elektrischen Feld entgegengesetzte axiale Einstellungen erfahren. Daß auch sie eine axiale Struktur haben, läßt sich daraus folgern, daß auch sie wie das *H*-Atom Polarisation der Lichtemission zeigen, wenn sie als Kanalstrahlen in einem Gas wie Wasserstoff oder Helium verlaufen. Und schon lange vertrete ich die Auffassung, daß sie im elektrischen Feld zum mindesten in einer Richtung, Elektron auf der Anodenseite des Feldes, axial eingestellt sind. Dagegen erschien es mir nicht bewiesen, daß auch die entgegengesetzte Einstellung bei ihnen vorkommt. Bei sorgfältiger Prüfung der bis jetzt vorliegenden Beobachtungen komme ich aber jetzt zu der Folgerung, daß tatsächlich bereits Erfahrungen vorliegen, aus denen sich entgegengesetzte axiale Einstellungen einiger schwerer Atome im elektrischen Feld ergeben.

Beim Vergleich des Effektes des elektrischen Feldes auf Linien des *H*-Atoms mit demjenigen auf Linien schwerer Atome hat man zu beachten, daß ohne elektrisches Feld die Serien $2s-mp$, $2s-ms$, $2p-ms$, $2p-mp$, $2p-md$ und $2s-md$ beim *H*-Atom in der Balmerschen Serie nahezu zusammenfallen und nur in der Feinzerlegung getrennt erscheinen[7]), jedoch bei den schweren Atomen zumeist weit auseinanderliegen. Durch die Wirkung des elektrischen Feldes werden die in einer *H*-Linie enthaltenen Serienlinien so weit auseinandergelegt, daß sie auch bei mäßigem Auflösungsvermögen des verwandten Spektralgerätes getrennt erscheinen und zudem jede Serienlinie doppelt auftritt, nämlich sowohl als anodische Linie bei anodischer Einstellung des *H*-Atoms wie als kathodische Linie bei kathodischer Einstellung. Für die Linien der Serien der schweren Atome, nämlich aller Serien mit Ausnahme der Serien $2p-md$ und $2s-md$ ist jedoch günstigstenfalls nur ein Duplet im elektrischen Felde zu erwarten, nämlich eine Linie für die anodische und eine zweite Linie für die kathodische Einstellung. Dagegen ist für die Linien der zwei zuletzt genannten Serien infolge des Auftretens neuer Serien im elektrischen Felde eine dissymmetrische Gruppe von mehreren Linien zu erwarten, welche der symmetrischen Gruppe der *H*-Linie gleicher Laufzahl analog ist.

Bleiben wir zunächst bei den Linien erster Art, die im elektrischen Feld ein Duplet geben sollen. In der Tat wurden Duplets an Linien des Parheliums und des Kaliums beobachtet. J. St. Foster[8]) hat bereits 1924 das Auftreten zweier Komponenten festgestellt an den Parhelium-Linien $4383 = 2P-5P$, $4141 = 2P-6P$, 1927 an der Parhelium-Linie $4911 = 2P-4P$, Y. Ishida und G. Kamijima[9]) an der Parhelium-Linie $6632 = 2P-3P$, W. Grotrian und G. Ramsauer[10]) an der Kalium-Linie $3446{,}7 = 1s-4p_1$. An der Parhelium-Linie $3614 = 2S-5P$ läßt ein Photogramm Fosters[11]) eine starke Verbreiterung der nach kürzeren Wellen verschobenen *pa*-Komponente erkennen, während die *se*-Komponente schmäler ist; dies mag sich so erklären, daß die *pa*-Komponente ein Duplet ist, während bei der *se*-Komponente nur die eine etwas weniger weit verschobene Komponente genügend stark belichtet, die etwas weiter verschobene Komponente wegen Unterbelichtung unsichtbar geblieben ist, ähnlich wie bei den $2P-mP$-Linien die weiter verschobene *se*-Komponente erheblich schwächer als die weniger weit verschobene *se*-Komponente ist. Auch an einer $2p-mp$-Linie wurde wenigstens für die *se*-Schwingung ein Duplet beobachtet, nämlich

5) J. Stark, Die Axialität der Lichtemission und Atomstruktur, S. 16–30. Polytechnische Buchhandlung A. Seydel, Berlin 1927; J. Stark, Physik. Zeitschr. **38**, 354, 1937.

6) J. Stark, Ann. Phys. **4**, 692, 702, 1930; Physik. Zeitschr. **38**, 572, 1937.

7) J. Stark, Physik. Zeitschr. **40**, 591, 1939.

8) J. St. Foster, Phys. Rev. **23**, 667, 1924; Proc. Roy. Soc. **114**, 47, 1927.

9) Y. Ishida und Kamijima, Sc. Pap. Inst. Phys. Chem. Res. **9** 117, 1928.

10) W. Grotrian und G. Ramsauer, Physik. Zeitschr. **28**, 846, 1927.

11) J. St. Foster, Proc. Roy. Soc. **114**, 47, 1927; **117**, 137, pl. 10, 1927.

von Y. Ishida und G. Kamijima[12]) an der Orthohelium-Linie $2p-mp=3831$.

Diese Beispiele machen es zum mindesten sehr wahrscheinlich, daß die Linien $1s-mp$, $2s-mp$, $2p-mp$, ferner $1S-mP$, $2S-mP$, $2P-mP$ durch ein elektrisches Feld verschoben und dabei in ein Duplet zerlegt werden. Wenn an einer derartigen Linie bis jetzt wohl eine Verschiebung, aber kein Duplet beobachtet wurde, so mag dies darin seinen Grund haben, daß die Dispersion des angewandten Spektralgerätes zur Trennung der zwei Dupletkomponenten nicht ausreichte. Es bleibt noch zu erklären, warum die zwei Komponenten der Linien dieser Art vom elektrischen Feld nach kürzeren oder längeren Wellen verschoben werden und nicht wie beim Wasserstoff die eine nach kürzeren, die andere nach längeren. Auf diese Frage ist folgendes zu antworten. Beim Wasserstoff tritt uns bis zu 100000 Volt/cm der lineare Effekt allein entgegen, den wir beim vorstehenden Vergleich im Auge haben; bei den betrachteten Linien ist aber schon bei kleinen Feldstärken der quadratische Effekt über den linearen gelagert und maßgeblich für die Richtung der Linienverschiebung; der lineare Effekt kann darum lediglich eine Trennung der beiden von ihm entgegengesetzt verschobenen Komponenten in eine mehr und eine weniger verschobene Linie bewirken.

Dagegen habe ich im Schrifttum bis jetzt noch keine Linie $2p-ms$ und $2s-ms$ oder $2S-mS$ und $2S-mS$ gefunden, die durch das elektrische Feld in ein Duplet zerlegt wäre. Die Linien dieser Art werden durch das Feld lediglich in einem quadratischen Effekt um einen kleinen Betrag verschoben. Es ist freilich mit der Möglichkeit zu rechnen, daß in der verschobenen Linie die zwei Komponenten des linearen Effektes enthalten sind.

Es bleiben die Linien der diffusen Serien $2p-md$, $2s-md$ und $2P-mD$, $2S-mD$. Die höheren Glieder dieser Serien werden in mehrere nach kürzeren und längeren Wellen verschobene Komponenten durch das elektrische Feld zerlegt, ähnlich wie die Wasserstofflinien gleicher Laufzahl, nur daß zum Unterschied von diesen in ihrem Zerlegungsbild die zuvor besprochenen *p*, *P*- und *s*, *S*-Linien fehlen und die Anordnung der Komponenten etwas dissymmetrisch ist. Bei diesen Linien überwiegt zudem der lineare Effekt den quadratischen. Aus diesen Gründen ist bei ihnen die Dissymmetrie der Intensitäten der rot- und der violettverschobenen Komponenten ähnlich wie bei den Wasserstofflinien entsprechend den entgegengesetzten axialen Einstellungen der Trägeratome im koaxialen elektrischen Feld zu erwarten, wenn die Atome als Kanalstrahlen in einem anderen Gas verlaufen. Es liegt bis jetzt nur eine einzige experimentelle Untersuchung unter diesen Versuchsbedingungen vor, und zwar von H. Kirschbaum[13]) an den Parhelium-Linien $2P-4D=4922$ und $2P-5D=4388$. Ich entnehme der Mitteilung Kirschbaums die Zahlen in der nachstehenden Tafel.

Intensitätsverhältnis der rot- zu der violettverschobenen intensiven Komponente

Linie	Gleichschaltung von Feld und Kanalstrahlen	Gegenschaltung von Feld und Kanalstrahlen
$2P-4D=4922$	0,77	1,69
$2P-5D=4388$	0,57	1,43

Gemäß diesen Zahlen kehrt sich also die Intensitätssymmetrie der rot- und der violettverschobenen Komponente um, wenn das auf den Helium-Kanalstrahlen liegende Feld umgekehrt wird. Zum Unterschied von den Wasserstofflinien ist aber hier bei Gleichschaltung nicht die rotverschobene Komponente intensiver, sondern die violettverschobene. Dieser Unterschied erklärt sich daraus, daß bei Parhelium die anodischen Linien nach Violett, bei Wasserstoff nach Rot verschoben werden.

Zusammenfassung

Aus der Intensitätsdissymmetrie der rot- und der violettverschobenen Komponenten von höheren Gliedern der diffusen Parhelium-Serie bei Überlagerung von elektrischem Feld und Kanalstrahlen und aus der Zerlegung von Linien $2P$, $p-mP$, p, ferner von $1s-mp$ und von $2S-mP$ in ein Duplet durch das elektrische Feld folgt, daß auch schwerere Atome wie das Wasserstoffatom in dem elektrischen Feld entgegengesetzte axiale Einstellungen erfahren.

12) Y. Ishida und G. Kamijima, Sc. Pap. Phys. Chem. Res. **9**, 138, 1928

13) H. Kirschbaum, Ann. Phys. **14**, 448, 1932.

Traunstein/Obbay., Januar 1941.

(Eingegangen 23. Januar 1941)

Eine einfache Apparatur zur Messung der Diffusion von Gasen durch Folien*)

(Zur Diffusion von Gasen durch hochpolymere Stoffe I)

Von F. Horst Müller

Untersuchungen über die Diffusion verschiedener Gase durch Folien, die aus hochpolymeren Stoffen bestehen, können aus verschiedenen Gründen interessieren. Einmal gibt es sicher Zusammenhänge zwischen der Diffusionsgeschwindigkeit und der Quellung bzw. Löslichkeit des Gases in der Folie[1]), mit anderen Worten zwischen der Diffusionsgeschwindigkeit, der chemischen Struktur des diffundierenden Gases und der des Folienmaterials. Zum anderen lassen die Versuche auch Folgerungen über die Größe der Platzwechselhäufigkeiten der gelösten Gasmoleküle und der molekularen Gruppen des hochpolymeren Stoffes zu. So kann man Vergleiche mit den Verhältnissen bei der Diffusion in Metallen, in Kristallen und in Flüssigkeiten ziehen.

Zur Entscheidung aller dieser Fragen bedarf es jedoch einer Apparatur, die in kurzer Zeit ein größeres Beobachtungsmaterial von ausreichender Genauigkeit zu liefern imstande ist. Diffusionsmessungen sind aber allgemein gerade als sehr zeitraubend bekannt. Das Ziel war deshalb, durch einen geeigneten Aufbau zu erreichen, daß Meßzeiten von einigen Minuten bis maximal wenigen Stunden zur Festlegung des Diffusionskoeffizienten genügen. Zugleich sollte die Apparatur Anpassungen an beliebige Sonderfragen, z. B. an die nach der Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten ermöglichen. Im folgenden sei die entwickelte Apparatur kurz beschrieben. Die bisher damit erhaltenen Resultate werden an anderer Stelle ausführlich veröffentlicht.

Der Vorgang der Diffusion wird durch die Differentialgleichung

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x}\left(D\frac{\partial c}{\partial x}\right)+\frac{\partial}{\partial y}\left(D\frac{\partial c}{\partial y}\right)+\frac{\partial}{\partial z}\left(D\frac{\partial c}{\partial z}\right) \quad (1)$$

beschrieben, in der c die Konzentration des diffundierenden Gases, t die Zeit, x, y, z die Ortskoordinaten und D den Diffusionskoeffizienten bedeutet. Die Dimension des letzteren ergibt sich als Länge²/Zeit, als mittleres Verschiebungsquadrat pro Zeiteinheit, der Ausdruck $D\frac{\partial c}{\partial x}$ stellt den durch die Flächeneinheit senkrecht zur x-Richtung hindurchtretenden Diffusionsstrom dar.

Es sei zunächst angenommen, daß der Diffusionskoeffizient nicht von der Konzentration abhängt. Dies ist tatsächlich keineswegs der Fall, doch soll die Auswirkung dieser Tatsache auf die Diskussion der Ergebnisse erst in der späteren ausführlichen Arbeit über die Diffussion von Gasen durch amorphe feste Körper besprochen werden.

Aus Gleichung (1) läßt sich durch Integrieren für den stationären Fall $\frac{\partial c}{\partial t} = 0$ eine weitere Gleichung gewinnen, die dem vorliegenden Fall der Diffusion durch eine Folie besonders gut angepaßt ist[2]); Für die pro Zeiteinheit durch eine Folie von der Fläche F und der Dicke d hindurchtretende Menge Gas ergibt sich nämlich, falls Δp die Differenz des Druckes vor und hinter der Folie darstellt,

$$\frac{N}{t} = D \cdot \frac{F \cdot \Delta p}{d} . \quad (2)$$

D erhält nach dieser Gleichung die Dimension mol cm/cm² torr h, falls die Gasmenge in Mol[3]), die Zeit in Stunden, die Fläche in cm², die Dicke in cm und die Druckdifferenz in torr = mm Hg gemessen wird. Die Angabe von D in dieser Dimension ist neben der in cm²/sec heute im Schrifttum oft üblich. Sie hat den Vorteil einer gewissen Anschaulichkeit für den Gasstrom, der eine Folie unter gegebenen Bedingungen durchsetzen kann. Im übrigen läßt sich diese mehr technische Angabe des Diffusionskoeffizienten durch Ersatz der Größe 1 torr in die physikalische Angabe umrechnen[4])[5]). Für die Temperatur $T = 273 + \tau\,°K$ (τ = Folientemperatur in °C) wird z. B.

$$\left.\begin{aligned} &D_{\text{techn}}\left[\frac{\text{mol cm}}{\text{cm}^2\,\text{torr}\,h}\right] \\ &= D_{\text{phys}}\left[\frac{\text{cm}^2}{h}\right]\frac{1}{760\,\text{torr}\cdot 22400\,\frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}\cdot\frac{T°K}{273°K}} \end{aligned}\right\} \quad (3)$$

*) Vorgetragen auf der Tagung des Physikal. Gauvereins Sachsen-Thüringen-Schlesien, Pfingsten 1940.

1) Man vergleiche z. B. hierzu: A. Hagenbach, Ann. d. Phys. **301**, 673, 1898; oder H. Kayser, Wiedemanns Ann. **48**, 544, 1891.

2) Die von E. Manegold in seinen Arbeiten (insbesondere Kolloid-Zeitschr. **82**, 26, 1938) mit Recht herausgestellte Unterscheidung zwischen Permeation und Diffusion oder äußerer und innerer Diffusion spielt erst bei der Diskussion der Ergebnisse eine Rolle.

3) Es ist notwendig die Menge in mol zu messen, wenn man verschiedene Gase untereinander vergleichen will.

4) Diese kurze Darlegung über die Dimension des Diffusionskoeffizienten sei hier gestattet, da im Schrifttum des öfteren unklare und leider sogar unvollständige Dimensionsangaben dafür beobachtet werden konnten.

5) An Stelle von 1 torr wird die Konzentration eingeführt, also die Anzahl Mole/cm³ beim Druck 1 torr.

Formel (2) läßt unmittelbar erkennen, in welcher Weise Apparaturen zur Messung der Diffusion durch Folien günstig dimensioniert werden müssen. Da für D sehr kleine Werte zu erwarten sind, muß entweder $\frac{F \cdot \Delta p}{d}$ möglichst groß gemacht werden oder die Meßempfindlichkeit in N/t erhöht werden. Der erste Weg hat seine Grenzen in der mechanischen Belastbarkeit der Folien. Hohe Drucke halten nur dickere Folien bei kleinen Flächen aus[6]). Außerdem interessiert sehr oft die Druckabhängigkeit von D selbst, d. h. das Experiment soll erst zeigen, ob entsprechend Gleichung (2) der Diffusionsstrom — insbesondere auch schon für kleine Überdrucke — linear mit p wächst. In manchen Fällen ist auch die zur Verfügung stehende Druckdifferenz begrenzt, z. B. für Wasser bei Zimmertemperatur. Mindestens für diese letzteren bleibt also nur der Weg einer Erhöhung der Meßempfindlichkeit des Diffusionsstromes N/t übrig.

Durch Aufsammeln der diffundierenden Gasmengen kann man für lange Beobachtungszeiten N schließlich für jede Beobachtungsmethode genügend groß machen, z. B. auch für den einfachen Nachweis mit der Waage. Sollen jedoch kurze Meßzeiten erreicht werden, so muß man den Mengennachweis von N entsprechend verfeinern. Zudem schwanken die Werte von D um etwa 5 Zehnerpotenzen, so daß die Meßzeit t zweckmäßig als Ausgleichsmöglichkeit für den notwendigen Meßumfang einer Apparatur zur Verfügung bleiben sollte.

Empfindliche Nachweismethoden für spezielle Gase wurden schon oft vorgeschlagen[7]). Es sollte jedoch im vorliegenden Falle für den Nachweis dieser kleinsten Mengen eine Methode gefunden werden, die möglichst für alle Gase anwendbar ist.

Das einfachste solche Prinzip, das beide Bedingungen: hohe Empfindlichkeit und Anwendbarkeit für jedes Gas — erfüllt, ist die Messung des Gasdruckes einer auf ein möglichst kleines Volumen gebrachten Gasmenge. So üben z. B. $19 \cdot 10^{-6}$ mol irgendeines Gases (das entspricht etwa $1{,}05\ 10^{-6}$ g Wasser), die sich im Volumen von 1 ccm befinden, schon den bequem meßbaren Druck von einem torr aus.

Die im folgenden beschriebene Apparatur verwendet deshalb das manometrische Nachweisprinzip für die diffundierenden Gasmengen. Dabei läßt sich für kondensierbare Gase das Verfahren noch besonders einfach gestalten, während im Falle der nicht kondensierbaren Gase auf einen Aufbau zurückgegriffen werden muß, der dem Prinzip des Manometers nach Mac Leod ähnelt.

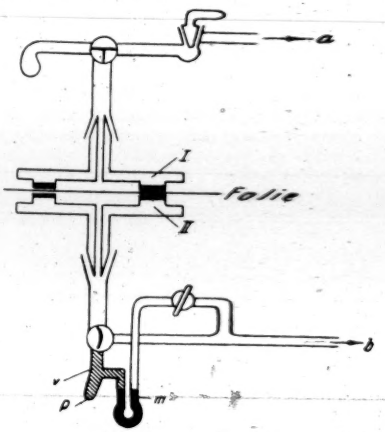


Fig. 1. Apparatur zur Messung der Diffusion von kondensierbaren Gasen.

Betrachten wir zunächst die Apparatur für kondensierbare Gase! Die zu untersuchende Folie F (Fig. 1) trennt den von den beiden Halbdosen I und II umschlossenen Raum in zwei Teile, deren einer mit dem Gasreservoir, deren zweiter mit der Mengenmeßvorrichtung verbunden ist. Das Gasreservoir besteht für Gase, die bei Zimmertemperatur noch nicht kondensieren, aus einem großen Vorratsvolumen — groß gegen den Raum, in den diffundiert wird. An einem Manometer kann man den Druck in dem Vorratsgefäß ablesen. Er wird sich während der Messung — eben wegen der Größe des Vorratsbehälters — durch den Abgang an diffundierter Gasmenge nicht merklich ändern. Hat man dagegen den Dampf einer Flüssigkeit als diffundierendes Gas, z. B. H_2O-Dampf, so genügt ein kleines Vorratsgefäß. Die Temperatur dieses Gefäßes mit der darin enthaltenen Flüssigkeit definiert den im Gasraum herrschenden Druck, so daß man, falls man sie bestimmt bzw. die Flüssigkeit durch einen Thermostaten auf eine gegebene Temperatur bringt, sogar das Manometer entbehren kann.

6) Immerhin ist die Belastbarkeit einer Folie oft ganz erheblich. Z. B. hielt eine kreisförmige Membran aus 0,05 mm dickem gerecktem Polystyrol von 3 cm Durchmesser einseitige Überdrucke von einigen Atmosphären aus, doch wird das Material durch solche hohe Beanspruchungen in seinen Eigenschaften sicher verändert: Es opalisiert, was auf Bildung von Haarrissen hindeuten könnte.

7) Methode des spektralen Nachweises für Edelgase (Lord Rayleigh), Emaniermethode von O. Hahn und M. Biltz, Zeitschr. anorg. allg. Chemie **126**, 323, 1927.

Die Thermostatentemperatur muß allerdings unter Zimmertemperatur liegen. Der obere Apparateteil kann durch den Weg a in beiden Fällen von fremden Gasen bzw. Luft freigepumpt werden.

Der untere Raum steht über einen Dreiwegehahn mit dem Volumen v in Verbindung. Die Größe dieses Volumens bestimmt die Empfindlichkeit der Messung. Es soll möglichst klein gehalten sein (einige ccm). Ein angeschlossenes Manometer m gestattet die Druckmessung der im Volumen v eingeschlossenen Gasmenge. Aus praktischen Gründen wurde es als Differentialmanometer ausgebildet. Der Weg b führt wiederum zur Pumpe, so daß auch der untere Teil evakuiert werden kann bzw. die diffundierenden Gase gegebenenfalls abgesaugt werden können.

Eine Messung mit einer derartigen Apparatur geschieht auf folgende Weise: Nach vollkommener Evakuierung des unteren Apparateteiles wird der Dreiwegehahn in die Stellung 1 gebracht (Fig. 2a), so daß alles diffundierende Gas

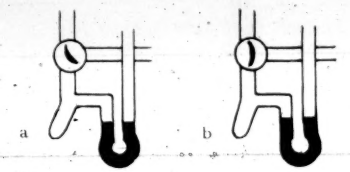


Fig. 2. Stellung des Dreiwegehahnes vor Beginn der Diffusion sowie während der Ablesung der diffundierten Menge (a), während der Zeit, in der diffundiert wird (b).

sofort von der Pumpe weggesaugt wird. Der Punkt P des Volumens v wird auf tiefe Temperatur abgekühlt (für Wasser z. B. genügt — 80° C (Trockeneis). Während einer gewissen Zeit t, der Diffusionszeit, stellt man dann den Hahn auf Stellung 2 (Fig. 2b) und danach wieder auf Stellung 1 zurück. Der gekühlte Punkt P wirkt dann gleichsam als Pumpe, die alles diffundierende Gas an sich saugt. Wird nunmehr wieder erwärmt, so erzeugt das während der Meßzeit t diffundierte Gas im Volumen v einen Druck p, den man am Manometer m ablesen kann. Ist v bekannt, so ergibt sich aus p durch Anwendung der Gasgesetze die diffundierte Gasmenge N zu

$$N[\text{mol}] = \frac{v \cdot p \cdot 273}{22400 \cdot 760 \cdot (273 + \tau)}. \quad (4)$$

Kennt man außerdem die Fläche F der Dose, die Dicke d der Folie und den Gasdruck Δp im oberen Raum, so ist durch N und t (Diffusionszeit) der Diffusionskoeffizient D nach Formel (2) errechenbar.

Für eine praktisch unhygroskopische Folie aus Polystyrol — das Material wurde nicht in dem spröden ungereckten Zustand, sondern in der gereckten Form als Styroflexfolie gemessen — von der Dicke 0,09 mm und vom Durchmesser $2r = 4{,}2$ cm ergibt sich bei einer Fläche $F = 14$ cm², einem Überdruck = 16,5 torr (Wasserdampfdruck bei 19° C) und einem Meßvolumen v von 2,214 ccm für Wasserdampf eine zur Messung der Diffusion notwendige Zeit von 30 sec bei einem Meßdruck von $p = 2{,}6$ torr. $\left(D = 1{,}6\ 10^{-9}\ \frac{\text{mol cm}}{\text{cm}^2\ \text{torr}\ h}\right)$. Selbst durch 1 mm starkes Polystyrol konnten in einer halben Stunde nachweisbare Mengen hindurchgesaugt werden. Für das durchlässigere Material Triazetat verringert sich die Meßzeit auf Sekunden, für das undurchlässigere Vinifol steigt sie auf einige Minuten. Gummi, der nur in Schichtdicken von etwa 1mm untersucht wurde und etwa so durchlässig wie Polystyrol war (vgl. die Tabelle am Schluß) erfordert Meßzeiten von einer Viertel- bis einer Stunde.

Man wird dieses Meßprinzip mit den anderen Methoden zur Untersuchung der Diffusion bzw. Durchlässigkeit der Folien vergleichen. So sind bei dem Wägeverfahren, das bisher fast ausschließlich für die Messung speziell der Wasserdurchlässigkeit angewandt wurde, zur Erzielung von Ergebnissen wenigstens einige Tage notwendig[8]. Auch ein ebenfalls speziell für Wasser ausgearbeitetes sehr empfindliches Verfahren von W. Nagel[9], das einen chemischen Nachweis der diffundierten Dampfmengen (mittels Titration als Salzsäure) verwendet, bedarf zur Sicherstellung des Wertes — einschließlich der notwendigen Vorkontrollen — Meßzeiten von mindestens einem Tag.

Die Folien lassen sich leicht auswechseln. Sie werden einfach zwischen die geschliffenen Hälften der Meßdose eingespannt. Die Abdichtung erfolgt entweder durch Gummiringe oder bei glatten Folien durch Hinzunahme von einer Spur Vakuumfett bzw. Vaseline. Das sonst übliche Eingießen erübrigt sich also. Ein Eindringen oder Diffundieren von Gas von der Seite her, vom Außenraum, ist bei sauberer Einspannung nicht zu befürchten, zumal der Diffusionsweg längs der Schliffflächen einige hundertmal länger ist als der Weg durch die Folie hindurch. Im übrigen wurden

8) H. A. Daynes, Trans. Faraday Soc. **33**, 531, 1937; R. L. Taylor, D. B. Herrmann und A. R. Kemp, Industr. Engng. Chem. **28**, 1255, 1936; Badum und Leilich, Felten & Guilleaume Rundschau 22, 1938; W. Schröder, Kunststoffe **29**, 44, 1939.

9) W. Nagel und E. Brandenburger, Wiss. Veröff. Siemens-Werke **18**, 97, 1939.

auch Dosen mit Vorvakuum konstruiert, die zeigten, daß solche seitliche Zuströmungen keinen merklichen Einfluß auf die Meßergebnisse haben.

Das Meßvolumen läßt sich noch weiter verkleinern und damit die Meßempfindlichkeit erhöhen, wenn man statt des Kühlansatzes ein Stück Platindraht, das von außen gekühlt werden kann, als Kondensationspunkt P einfügt (Fig. 3).

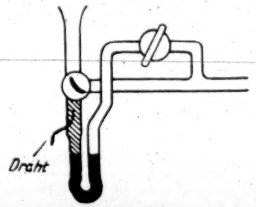


Fig. 3. Mengenmeßvorrichtung mit Ausfrierdraht an Stelle der Ausfriertasche, passend zu Apparat Fig. 1.

Allerdings muß man dann beachten, daß das Volumen v vom gemessenen Druck p abhängig wird. Es ist also eine entsprechende Korrektur anzubringen bzw. die Gasmenge als Funktion des Quecksilbermeniskus zu eichen. Diese Korrektur sollte, streng genommen, auch schon bei der ersten Konstruktion angebracht werden, fällt dort aber nicht ins Gewicht[10]). Der Gewinn an Meßempfindlichkeit mit dieser geänderten Apparatur beträgt etwa eine Größenordnung.

Konstante Werte des Diffusionskoeffizienten D ergeben sich erst nach Erreichung des stationären Zustandes, d. h. des Zustandes, bei dem das Druckgefälle durch die Folie hindurch linear vom Anfangs- zum Endwert abnimmt. Die Zeit, nach der dieser Zustand erreicht ist, hängt außer von der Diffusionskonstante von der Dicke der Folie ab. Sie beträgt für Triazetat und für dünne Polystyrolfilme einige Sekunden, für eine 1 mm starke Polystyrolplatte dagegen etwa eine Stunde. Für die Gummiplatten liegt sie ebenfalls in der Größenordnung von Stunden. Durch geeignetes Ausführen der Messungen lassen sich derartige Anlauferscheinungen ebenfalls verfolgen, doch ergeben sie gegenüber der Messung im stationären Zustand nichts Neues.

Die bisher skizzierte Apparatur gestattet zwar auch schon die Messung der Diffusion von nichtkondensierbaren Gasen durch Folien. Man muß dazu nur den Druckanstieg am Manometer m (Fig. 1) als Funktion der Zeit aufnehmen, den die in den Raum v und den Raum der unteren Dosenhälfte bis zum Dreiwegehahn eindiffundierende Gasmenge erzeugt. Dieser Druckanstieg geht aber wesentlich langsamer vor sich, da ja das Meßvolumen nun nicht mehr so klein ist bzw. nicht mehr so gering gehalten werden kann wie bei den Messungen mit Kondensation. — Es kommt der untere Dosenraum bis zum Hahn als Meßvolumen hinzu. — Zudem hat sie einen exponentiellen Verlauf; denn die treibende Druckdifferenz nimmt mit wachsendem Gegendruck ständig ab. Immerhin konnten auf diese Weise mit Versuchsdauern bis zu einem Monat Diffusionskoefizienten einiger Gase bis zur Größenordnung 10^{-15} mol cm/cm^2 h torr festgestellt werden (zum Vergleich Wasser durch Polystyrol: $D = 1{,}6\ 10^{-9}$ mol cm/cm^2 torr).

Man kann jedoch auch hier zu kürzeren Meßzeiten gelangen, wenn das Verfahren in folgender Weise geändert wird: Die Meßdose wird senkrecht gestellt. Sie erhält ein auf Volumen geeichtes oberes Röhrchen und ein unteres verzweigtes Ansatzrohr von der in Fig. 4 gezeigten Art. An b ist ein heb- und senkbares Quecksilbervorratsgefäß angeschlossen, bei c unter

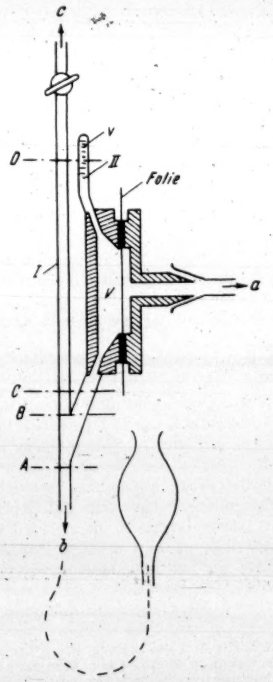


Fig. 4. Apparatur zur Messung der Diffusion von nicht kondensierbaren Gasen.

10) Die Korrektur bleibt dort für $p = 4$ torr unter 1 Proz.

Zwischenschaltung eines Hahnes die Pumpe. Die andere Dosenseite führt bei a in üblicher Weise zum Gasreservoir, in dem sich Gas vom bekannten Druck p_0 befindet. Zunächst wird die ganze Apparatur ausgepumpt, wobei der Quecksilberspiegel auf das Niveau A eingestellt ist. Diese Stellung wird so lange beibehalten, bis Diffusionsgleichgewicht in der Folie herrscht. Dann hebt man den Quecksilberspiegel bis zum Niveau C und stoppt die Diffusionszeit von dem Augenblick ab, in dem die beiden Manometerröhren I und II durch den Quecksilberspiegel getrennt werden (Niveau B). Die Diffusion wird schließlich durch weiteres Anheben des Quecksilberspiegels bis D abgebrochen. Dabei wird das in den Meßraum — zeitlich allerdings auch nach einer e-Funktion — eingeströmte Gas vom Volumen V auf das ebenfalls bekannte Volumen v komprimiert. Die Druckdifferenz p gegenüber dem Manometerrohr I ist, zusammen mit dem Kompressionsverhältnis, ein Maß für die diffundierte Gasmenge. Die Empfindlichkeit läßt sich durch geeignete Wahl des Kompressionsverhältnisses sehr weit steigern und durch Veränderung dieses Verhältnisses den verschiedensten Größenordnungen von Diffusionskoeffizienten leicht anpassen.

In der ausgeführten Apparatur war ein Kompressionsverhältnis $V/v = 129 : 1$ gewählt. Die Folienfläche beträgt 10,2 cm², das Volumen $V = 19{,}1$ cm³. Einige vorläufige Messungen mit Luft als diffundierendem Gas an etwa 0,1 mm dicken Polystyrolfolien ergaben bei einem Überdruck Δp von ungefähr 50 torr Diffusionszeiten der Größenordnung $t = 10$ min, wobei für p-Werte der Größe 1—2 torr gemessen wurden[11]). Die errechneten Diffusionskoeffizienten waren von der Größe $\approx 2 \cdot 10^{-12}$ mol cm/cm² torr h, die früheren auf andere Art gewonnenen Meßwerten etwa entspricht. Eine verbesserte Apparatur ist im Aufbau.

Bei dieser Methode sind eine Berührung der Folie mit dem Quecksilber und der auf ihr während der Ablesung lastende Überdruck nicht zu vermeiden. Auch muß vor jedem neuen Versuch wieder das während der Messung gestörte Diffusionsgleichgewicht abgewartet werden. Die Dose selbst muß so gebaut sein, daß beim Komprimieren keine Gasblase, beim Zurückgehen kein Quecksilber in ihr verbleibt. Ihre Abdichtung erfolgt wie bei der ersten Apparatur.

Der zeitlich exponentielle Anstieg von p wird bei genaueren Messungen auf folgende Weise berücksichtigt. In jedem Augenblick diffundiert die Menge

$$dN = D \cdot \frac{F}{d} (p_0 - p)\, dt \text{ [12]},$$

die eine Durckérhöhung

$$dp = \frac{22400 \cdot 760\,(273 + \tau)}{273 \cdot V} \cdot dN$$

und damit ein Sinken der wirksamen Druckdifferenz $\Delta p = p_0 - p$ während der Diffusion zur Folge hat. Es gilt

$$\frac{dp}{p_0 - p} = D \cdot \frac{F}{d} \frac{22400 \cdot 760 \cdot (273 + \tau)}{V \cdot 273}\, dt = \text{const}\, dt.$$

Insgesamt steigt der Druck im Meßraum in der Zeit t auf

$$p' = p_0 (e^{\text{const} \cdot t} - 1),$$

statt auf

$$p = p_0 \,\text{const} \cdot t.$$

Die Unterschiede sind bei nicht zu langen Meßzeiten und großem Volumen V vernachlässigbar gering, z. B. für eine Stunde und $V = 10$ cm³ betragen sie $^1/_2$ Proz.

Mit den beschriebenen Apparaturen wurde zunächst die Abhängigkeit von der Fläche und der Dicke der Folie, sowie von der Druckdifferenz nach Formel (2) geprüft und innerhalb der Fehlergrenzen bestätigt gefunden. Weiter wurde am Beispiel des Wassers gezeigt, daß ein Unterschied von dem Diffusionskoeffizienten eines kondensierbaren Gases nicht feststellbar ist, wenn statt des gesättigten Dampfes über der Folie die flüssige Phase direkt liegt. Dieses Ergebnis war physikalisch zu erwarten. Es entspricht der gleichen Feststellung in der Nagelschen Arbeit. Im übrigen scheint auch keine merkliche Abhängigkeit von etwaigen mittleren Molekülorientierungen zu bestehen. Dieses wurde aus der Gleichheit der Werte für gerecktes (Styroflex) und ungerecktes Polystyrolmaterial geschlossen. Auch andere Sonderfragen, z. B. die der Temperaturabhängigkeit der Diffusion lassen sich mit der beschriebenen Apparatur leicht untersuchen. So wurde eine temperierbare Filmeinspanndose gebaut, mit der Temperaturkoeffizienten der Diffusionskonstanten von Wasser und Helium gewonnen wurden. Dabei zeigte sich, daß diese Temperaturkoeffizienten für dasselbe Gas, z. B. für Wasserdampf, positiv oder negativ ausfallen können und daß ihre Werte in enger Beziehung zur Löslichkeit des Gases im Folienmaterial stehen.

Zum Schluß sind noch einige mit der Apparatur gewonnene Meßergebnisse zusammen-

11) Schafft die bei c saugende Pumpe kein sehr gutes Vakuum, so muß p als Differenz zwischen dem Manometerunterschied bei einer Diffusionszeit t sec und einer solchen von o sec gemessen werden.

12) p = Druck im Gasreservoir.

gestellt (Tabelle I und II). Sie sollen vor allem auch zeigen, daß eine gute Übereinstimmung mit den nach anderen Methoden gewonnenen Werten besteht.

Tabelle I. Diffusionswerte D für Wasserdampf in 10^8 g cm/cm² torr h[13])

Material	Eigene Messungen	Nagel	Badum.	Taylor usw.[14])
Polystyrol	2,8–3,0	2,5	2,0	3,8
Polyvinylchlorid (PCU)	1	1	0,8	—
Benzylzellulose	7,5	9,5	8–10	—
Triazetat	104	—	85	—

Tabelle II. Diffusionswerte D in 10^{13} mol cm/cm² torr h für verschiedene Gase durch Triazetatfolie

Gas	H_2	He	H_2O	Ne	O_2	A	Kr	X
D	230	225	580000	60	17	16	15	2

Eine Abschätzung des möglichen Fehlers muß neben den Ablesefehlern der Druckdifferenzen vor allem auch auf die nicht allzu große Definiertheit der Folien selbst Rücksicht nehmen. So ist es z. B. kaum möglich, die Foliendicke über die ganze Fläche besser als auf ein Prozent konstant zu haben. Zum mindesten bezeichnet man derartige Filme schon als sehr gleichmäßig. Den Fehlern der Druckmessungen ($\pm$ 0,1 torr = 1,5 Proz.) und der Dickenschwankung gegenüber fallen die übrigen möglichen Fehler (Fläche $\pm$ 1 Proz.) wenig ins Gewicht. Als Gesamtungenauigkeit ergibt sich somit ein Betrag von etwa 5—10 Proz.[15]). Bei den Messungen ist jedoch sehr darauf zu achten, daß man bei den Mengenbestimmungen nicht auf Druckwerte kommt, bei denen schon die Abweichungen vom Gasgesetz $pv = \text{const}$ merklich werden. Dies gilt besonders für Messungen mit kondensierbaren Gasen. Es ist also dieselbe Vorsicht wie beim Gebrauch des Manometers nach MacLeod nötig, zumal das hier angewandte Prinzip dem MacLeod-Manometer weitgehend entspricht.

Es sei mir an dieser Stelle noch gestattet, dem Direktor des Physikalischen Institutes Leipzig, Herrn Prof. Dr. G. Hoffmann herzlich für Diskussion und liebenswürdiges Zurverfügungstellen von Institutsmitteln zur Weiterentwicklung der Methode zu danken.

13) Die Umrechnung in mol cm/cm² torr h erfolgt durch Dividieren mit 18.

14) Zitate s. S. 50.

15) Die relative Genauigkeit kann als höher betrachtet werden.

Leipzig, Januar 1941. Physikalisches Institut der Universität.

(Eingegangen 8. Februar 1941)

Bestimmung der Kapillaritätskonstante mit der „Mohr"schen Waage

Von Josef Tagger

Die Bestimmung der Kapillaritätskonstante erfordert auch die Bestimmung des spezifischen Gewichtes der betreffenden Flüssigkeit. Da diese Bestimmung mit der Mohrschen Waage sehr genau durchgeführt werden kann, liegt der Gedanke nahe, auch die Bestimmung der Kapillaritätskonstante mit der Mohrschen Waage zu versuchen. Für diesen Zweck ist das Prinzip von Wilhelmy gut geeignet. Nach diesem Prinzip arbeiten die Platten-, Ring- und Bügelmethode. Die Aussicht, durch die Verwendung der Mohrschen Waage ein Verfahren zu gewinnen, das an Instrumentarium und Technik noch weit geringere Anforderungen stellt als die genannten, läßt unseren Versuch ausreichend gerechtfertigt erscheinen.

Wilhelmy hängt eine rechteckige Metallplatte an eine analytische Waage und gleicht deren Gewicht aus. Dann taucht er die Platte in die Flüssigkeit und stellt wiederum das Gleichgewicht her. Bei der Berechnung von α bedeutet hierbei der Auftrieb, den die Platte in der Flüssigkeit erfährt, ein Korrektionsglied, dessen genaue Bestimmung unter den gegebenen Verhältnissen nicht leicht durchzuführen ist; bei der neuen Methode kompensiert der Auftrieb die Wirkung der Oberflächenkräfte. Die neue Methode arbeitet folgendermaßen:

Statt des Senkkörpers wird an die Mohrsche Waage ein rechteckiger Metall- oder Glasstreifen gehängt. Sein Gewicht ist so bemessen, daß die Waage einspielt. Ein weites zylindrisches Gefäß, das die zu untersuchende Flüssigkeit enthält, wird vertikal verschiebbar unter der Metallplatte aufgestellt. Das Spiegelbild der unteren Kante der Platte ermöglicht es, den Abstand der Kante von der Flüssigkeit und die horizontale Lage der Kante zu prüfen. Wird das Gefäß langsam gehoben, so berührt schließlich die Kante die Oberfläche der Flüssigkeit, die Oberflächenkräfte werden wirksam und ziehen die Platte nach unten. Die in diesem Augenblick erreichte Höhe des Flüssigkeitsgefäßes wird an einem Maßstab abgelesen. Bei weiterem Heben des Gefäßes taucht die Platte immer tiefer. Gleichzeitig wird die Platte aber auch gehoben bis schließlich die Waage wieder einspielt, also das Gleichgewicht neuerlich hergestellt ist. In diesem Zustande halten sich also der Flüssigkeitsauftrieb und der nach unten gerichtete Zug der Kapillarkräfte das Gleichgewicht. Wird jetzt die Höhenlage des Flüssigkeitsgefäßes neuerlich abgelesen, so ergibt die Differenz der beiden Ablesungen die Tauchtiefe der Platte. Der

Gleichgewichtszustand wird charakterisiert durch die Gleichung:

$$2\,\alpha\,(b+d) = b \cdot d \cdot h \cdot s,$$

wobei α die Kapillaritätskonstante, b die Breite, d die Dicke der Platte, h ihre Tauchtiefe und s die Dichte der Flüssigkeit bedeuten. Da das Flüssigkeitsgefäß nicht beliebig weit gewählt werden kann, so steigt durch das Eintauchen der Platte der Flüssigkeitsspiegel im Gefäß, Die Tauchtiefe wird dadurch etwas vergrößert, und zwar um den Betrag $h \frac{q}{Q-q}$, wenn q den Querschnitt der Platte und Q den Querschnitt des Gefäßes bedeuten. Dadurch wird

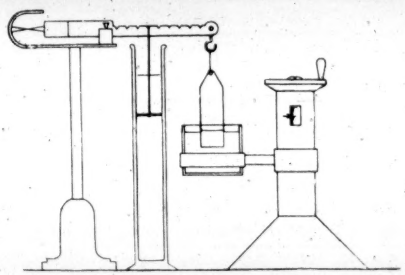
$$\alpha = h \cdot s \frac{Q \cdot q}{2\,(b+d) \cdot (Q-q)}.$$

Bei der praktischen Durchführung der Messungen haben sich die Schwingungen des Waagebalkens als sehr störend gezeigt. Wenn es auch nicht zu schwer gelingt, den Waagebalken zu beruhigen, so genügt doch schon die geringste Luftbewegung, den Waagebalken wieder in Schwingung zu versetzen. Im Augenblick der Berührung zwischen Platte und Flüssigkeitsoberfläche muß sich aber der Waagebalken in der Gleichgewichtslage befinden. Eine Magnetdämpfung ließ sich in einfacher Weise nicht anbringen, wohl aber hat sich eine einfache Flüssigkeitsdämpfung sehr gut bewährt: An einen etwa 12 cm langen, dünnen Nickeldraht, der auf der einen Seite zu einem Haken umgebogen war, wurde an das zweite Ende ein Metallscheibchen gelötet. Dieser Dämpfer wurde an der Kerbe 4 des Waagebalkens eingehängt und in einen mit Wasser gefüllten hohen Glaszylinder getaucht. Das Scheibchen hatte einen Durchmesser von 25, der Glaszylinder eine lichte Weite von 27 mm. Diese einfache Einrichtung bewirkte eine ausreichende Dämpfung, wenn zwischen Beobachter und Apparatur ein Schirm gestellt wurde.

Um jede störende Einwirkung des Drahtes, der das Dämpferscheibchen trug, auf die Meßgenauigkeit zu verhindern, wurde der Draht vor den Messungen schwach geglüht, der Waagebalken wiederholt in Schwingung versetzt und die Konstanz der Nulleinstellung geprüft.

Um die Hubhöhe des Flüssigkeitsgefäßes genau messen zu können, wurde dasselbe am Arme eines einfachen Kathetometers befestigt. Damit war es möglich, diese Größe auf $^1/_{100}$ mm genau zu messen, vorausgesetzt, daß die Erreichung der Nullage des Waagebalkens mit derselben Genauigkeit bestimmt werden konnte. Dies ließ sich aber sehr leicht dadurch erreichen, daß der Index des Waagebalkens mit dem Mikroskop beobachtet wurde.

Die Versuchsanordnung ist schematisch in der Zeichnung dargestellt, das Mikroskop zur Beobachtung der Gleichgewichtslage ist aber weggelassen. Die Zeichnung ist ohne weitere Erklärung verständlich.



Um die Methode zu erproben, wurde eine größere Reihe von Messungen durchgeführt, und zwar unter Verwendung einer verchromten Messingplatte, einer Platte aus nicht rostendem Stahl, einer Platinplatte, die in entgegenkommender Weise von der Firma Heräus leihweise überlassen wurde, und unter Verwendung von Glas- und Quarzglasplatten. Die Platten waren etwa 1 mm dick und 10–20 mm breit. Um die Platten zu reinigen bzw. zu entfetten, wurden sie entweder in der Gasflamme oder im elektrischen Ofen mehr oder weniger hoch erhitzt. Im übrigen wurden die bei Kapillaritätsmessungen notwendigen Vorsichtsmaßregeln eingehalten.

Die bei den Messungen gemachten Erfahrungen sind ungefähr die folgenden:

Die Durchführung der Messung selbst ist sehr einfach und erfordert sehr wenig Zeit, die erreichbare Genauigkeit ist sehr groß, es wurden Serien von 20 und mehr Messungen gemacht, bei denen die Abweichung des Einzelwertes vom Mittelwert $^2/_{10}$ Proz. nicht überstieg. Es hat sich aber gezeigt, daß die Vorgeschichte der verwendeten Platte von allergrößtem Einfluß auf das Resultat ist. Grad und Dauer der Plattenerwärmung sind ebenso von Einfluß wie die Dauer der Abkühlung. Je sorgfältiger die Gashaut durch Glühung von der Platte entfernt wird und je rascher die Platte gekühlt und der Messung zugeführt wird, desto höhere Werte erhält man. Der höchste Wert wurde mit der Platinplatte erreicht, er lag über $8 \frac{mg}{mm}$. Bleibt die geglühte Platte längere Zeit – Stunden – unberührt bis zur Messung in der Luft, so sinkt der Wert der Konstante bis auf die Hälfte. Auch die Aufenthaltsdauer der Platte im Wasser ist nicht ohne Einfluß: bei einer Platte, die nach dem Glühen

so lange in Luft gehalten wird, daß die Wiederbeladung mit Gas als beendet angesehen werden kann, steigen die Werte mit der Aufenthaltsdauer der Platte im Wasser anfangs merkbar; umgekehrt nehmen die Werte ab, wenn die frischgeglühte Platte längere Zeit im lufthaltigen Wasser getaucht gehalten wird. Es hat sich auch gezeigt, daß Metallplatten diesen Einflüssen weit stärker unterliegen als Glas- oder Quarzplatten. Besonders auffällig ist der Einfluß des Wasserdampfes. Eine Platte (Platin), die 24 Stunden in mit Wasserdampf gesättigter Luft sich befand, ergab für die Konstante nur mehr den Wert $1{,}9\,\frac{mg}{mm}$. Mit zunehmender Trocknung steigt wieder der Wert. Es scheint also, daß dem Luft- (Gas-) Gehalt von Platte und Wasser eine sehr große Bedeutung zukommt. Dabei kann man kaum behaupten, daß mit dem Gasgehalt der Randwinkel zunimmt, denn das Aussehen der Grenzlinie Metall-Flüssigkeit gab, wenigstens makroskopisch gesehen, hierfür keinen Anhalt.

Daß eine vollkommene Entgasung der Platten durch das Glühen in Luft nicht erreicht werden kann, ist selbstverständlich, insbesondere muß sich die Platte, die ja nur im kalten Zustande gemessen werden kann, während der Abkühlung wieder mit Luft beladen; vollkommene Entgasung und damit die Schaffung definierter Verhältnisse ist nur bei Messung im Vakuum möglich.

Die Methode dürfte nicht so sehr geeignet sein, um endgültige Werte der Kapillarkonstante zu erhalten als vielmehr dazu, verschiedene Einflüsse auf die Größe der Konstante zu studieren.

Innsbruck, Physikalisches Institut, im Dezember 1940.

(Eingegangen am 21. Dezember 1940)

Der Tagesgang der Höhenstrahlung

Von Werner Kolhörster

Mitteilung aus dem Institut für Höhenstrahlenforschung der Universität Berlin

Im Zuge der im Dahlemer Institut seit längerem laufenden Registrierungen der Höhenstrahlen wurden die aus der Vertikalen bei $0\pm15°$ sowie die unter $45\pm15°$ aus Nord, Ost, Süd und West einfallenden Strahlen über die 9 Rotationen 1466—74 (27. 5. 1940 bis 24. 1. 1941) stündlich und gleichzeitig miteinander aufgezeichnet. Bei der Doppelanordnung (Vertikalstrahlen $\alpha = 90°$, $\omega = 0°$) ebenso wie bei den Zweifachkoinzidenzanordnungen für geneigte Strahlen ($\alpha = 90$, $\omega = 45°$) betragen die Abstände der Achsen der Zählrohre von 4,8 cm Innendurchmesser und 90 cm wirksamer Drahtlänge $3G = 18{,}6$ cm, der Öffnungswinkel $\pm 15°$. Die Achsen liegen horizontal ($\alpha = 90°$) in Richtung Nord-Süd bzw. Ost-West. Sämtliche Anordnungen sind völlig symmetrisch zu dem Gebäude aufgestellt. Als Verstärker diente die im Institut entwickelte Normaltype[1]) mit zweifacher elektrischer Untersetzung nach Forsman[2]) und gleichzeitiger photographischer Registrierung der Zählwerke. Das Auflösungsvermögen der Anordnungen ist besser als 10^{-5} sec. Bei einer durchschnittlichen Einzelstoßzahl der Rohre von 800 in der Minute bleibt dabei die Anzahl der Zufallskoinzidenzen unter 12 in der Stunde. Das sind für die Vertikalstrahlen mit einer mittleren Intensität von 4800 Koinzidenzen je Stunde 0,26 Proz., für die geneigten Strahlen mit 2400 im Mittel 0,50 Proz. der mittleren Koinzidenzen je Stunde. Auf eine Korrektion wegen Schwankungen der Zufallskoinzidenzen konnte deshalb in allen Fällen verzichtet werden.

Die Ergebnisse wurden zur Darstellung des Tagesverlaufes zu 8 Dreistundenwerten von 0—3 Stunden, 3—6 Stunden usw. Greenwichzeit für jede Rotation zusammengefaßt und aus allen acht Rotationen dann der mittlere Tagesgang über die gesamte Beobachtungszeit gebildet. Ein Dreistundenmittel des Tagesverlaufs geht bei den Vertikalstrahlen aus rund 6,3 Millionen, bei den geneigten Strahlen aus etwa 1,5 Millionen Koinzidenzen hervor.

Entsprechende Dreistundenmittel des Luftdrucks und der Bodentemperatur über die Beobachtungszeiten wurden aus den Registrierungen geeichter Baro- und Thermographen des Instituts gewonnen. In der Tabelle I sind die Tagesgänge des Luftdrucks in Millimeter, der Lufttemperatur in ° C sowie der Intensitäten der vertikalen und der vier unter 45° geneigten Strahlen in absoluten Koinzidenzen je Stunde eingetragen, darunter für die Intensitäten auch in prozentischen Abweichungen vom Mittelwert und Kombinationen daraus.

Um eine Korrektur auf den mittleren Luftdruck und die mittlere Bodentemperatur zu vermeiden, werden nur die völlig gleichzeitigen Rotationen 1466—74 herangezogen, da nach Ausweis der 35 verfügbaren Rotationen der Vertikalstrahlen und der 24 Rotationen bei Nord und Süd die hier benutzten 9 Rotationen völlig ausreichen, um zumindest qualitativ die

1) E. Weber, Physik. Zeitschr. **41**, 242, 1940; **41**, 338, 1940.
2) K. E. Forsman, Physik. Zeitschr. **39**, 410, 1938.

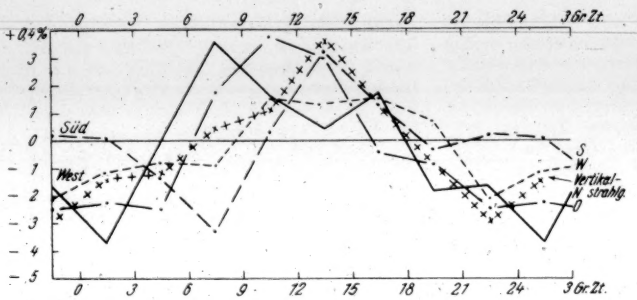


Fig. 1. Tagesverlauf der Intensität der Höhenstrahlen aus der Vertikalen und aus Nord, Ost, Süd und West in Prozent der Differenz gegen den Mittelwert.

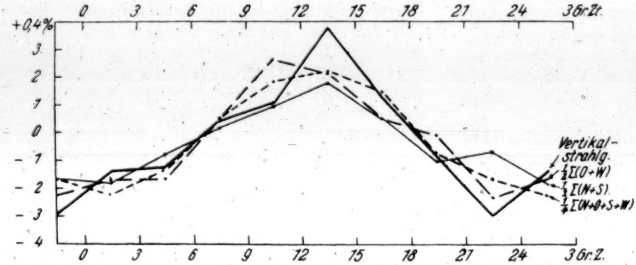


Fig. 2. Tagesverlauf der Intensität der Höhenstrahlen aus der Vertikalen und $\frac{1}{2}\Sigma\,(N+S)$, $\frac{1}{2}\Sigma\,(O+W)$, $\frac{1}{4}\Sigma\,(N+O+S+W)$.

Während die Vertikalstrahlen das gewohnte Bild des Tagesverlaufes mit Maximum bei 12—15 und Minimum bei 21 bis 24 Uhr liefern, treten die Extreme besonders bei Nord, Ost und Süd systematisch verschoben auf. Die aus Nord einfallende Intensität steigt von einem Minimum zwischen 0 und 3 Uhr rasch zum Maximum zwischen 6 und 9 Uhr und sinkt dann wieder allmählich unter Schwankungen bis zum Minimum zwischen 0 und 3Uhr ab. Bei Ost fallen die entsprechenden Extremwerte auf 3—6 und 9—12 Uhr, bei Süd sind sie um weitere 3 Stunden auf 6—9 und 12—15 Uhr systematisch verschoben. Die Westintensität weist bisher nur so geringe Schwankungen auf, daß erst weiteres Material abgewartet werden soll. Man sieht ferner, daß dem 6—9-Stunden-Maximum aus Nord ein ausgesprochenes Minimum bei Süd gegenübersteht, und daß die Vertikalstrahlung mit Ausnahme ihres Maximums zwischen 12 und 15 Uhr am besten parallel zu der Strahlung aus West verläuft. Die Amplituden für Nord, Ost und Süd sind nahezu von gleicher Größe, während die von West nur etwa die Hälfte beträgt. Bildet man aus den Prozentzahlen die halbe Summe der Intensitäten $^1/_2\,\Sigma$ (Nord + Süd) bzw. $^1/_2\,\Sigma$ (Ost + West) (Fig. 2), so stimmt erstere sehr nahe mit dem Verlauf der Vertikalstrahlen überein, während sich letztere durch das Maximum zwischen 9—12 Uhr etwas mehr unterscheidet. Das Mittel aus den vier Komponenten $^1/_4\,\Sigma$ (Nord + Ost + Süd + West) entspricht im Tagesverlauf dem der Vertikalstrahlung am besten in der zweiten Tageshälfte. Differenzkurven zwischen Nord-, Ost-, Süd- und Westkomponenten und der halben Vertikalstrahlung bzw. $^1/_4\,\Sigma$ (Nord + Ost + Süd + West) ergeben in den Eintrittszeiten der Extreme dasselbe Bild. Wiederum verschieben sich diese bei Nord, Ost und Süd systematisch um je 3 Stunden.

Das noch verhältnismäßig kurze und zunächst nur qualitativ wertbare Material ergibt also im

Beobachtungen wiederzugeben. Auch unterscheiden sich z. B. die Mittelwerte aus 9 Rotationen nicht wesentlich von denen aus 8 Rotationen.

Übrigens würde die Luftdruckkorrektion höchstens 1—2 Koinzidenzen je Stunde ausmachen, da die Amplitude des mittleren Luftdrucks im Tagesgang $\pm$ 0,02 cm, das Ausmaß bei $-$ 3 Proz./cm *Hg* daher $\pm$ 0,06 Proz. der Mittelwerte nicht überschreitet. Die Temperaturkorrektion würde wegen des erheblichen Tagesganges stärker ins Gewicht fallen, da bei $\pm 3^\circ$ C mittlerer Tagesamplitude und 0,1 Proz./° C Temperaturkoeffizient das Ausmaß $\pm$ 0,3 Proz. des Mittelwertes ausmacht. Der Temperaturkoeffizient ist jedoch für den Tagesverlauf eine noch zu unsichere Korrektion.

In der Fig. 1 sind die prozentischen Abweichungen vom Mittelwert im Tagesverlauf für die Vertikalstrahlen und für die geneigten Strahlen aus Nord, Ost, Süd und West eingetragen. Ihre Intensität beträgt im Mittel 49,47 Proz., also rund 50 Proz. der Vertikalstrahlenintensität, d. h. das $\cos^2$-Gesetz der Richtungsverteilung ist sehr weitgehend erfüllt.

Tabelle I

1466–1474	0–3	3–6	6–9	9–12	12–15	15–18	18–21	21–24	Mittel
Luftdruck 750, + ...	+ 0,860	+ 0,765	+ 0,942	+ 0,955	+ 0,700	+ 0,647	+ 0,875	+ 0,972	750,840
Temperatur in ° C	5,66	5,96	8,26	10,47	11,05	9,86	7,75	6,77	8,22
Nord Koinzidenzen/h	2392,67	2401,04	2410,03	2405,36	2402,51	2405,56	2397,17	2397,62	2401,49
Abweichung vom Mittel in Prozenten des Mittelwertes	0, − 367	− 19	+ 356	+ 161	+ 42	+ 169	− 180	− 161	
Ost Koinzidenzen/h.....	2375,95	2375,35	2385,41	2390,13	2388,35	2380,24	2379,33	2375,37	2381,27
Abweichung in Prozenten	0, − 223	− 249	+ 174	+ 372	+ 297	− 43	− 81	− 247	
Süd Koinzidenzen/h	2408,64	2405,21	2400,74	2409,21	2416,15	2411,60	2407,69	2408,97	2408,54
Abweichung in Prozenten	0, + 5	− 138	− 323	+ 28	+ 316	+ 127	− 35	+ 18	
West Koinzidenzen/h	2409,40	2410,17	2409,93	2413,80	2413,33	2413,86	2411,74	2407,00	2411,15
Abweichung in Prozenten	0, − 114	− 82	− 92	+ 151	+ 132	+ 154	+ 66	− 214	
$\sum \frac{N+S}{2}$ Abwchg. in Proz.	0, − 181	− 79	+ 16	+ 95	+ 179	+ 148	− 107	− 71	
$\sum \frac{O+W}{2}$ Abwchg. in Proz.	0, − 169	− 165	+ 41	+ 261	+ 215	+ 55	− 7	− 231	
$\sum \frac{N+O+S+W}{4}$ Abwchg. in Prozenten.....	0, − 175	− 122	+ 29	+ 178	+ 197	+ 101	− 57	− 151	
IV + V absolute Werte.....	2410,46	2410,81	2414,87	2416,50	2422,81	2416,78	2411,77	2406,69	2413,83
Abweichung in Prozenten	0, − 140	− 125	+ 43	+ 110	+ 372	+ 122	− 86	− 296	

Tagesverlauf der Höhenstrahlen azimutale Asymmetrien, die verschwinden, wenn über alle vier Hauptrichtungen summiert wird, wie es bei der Messung der Vertikalstrahlung von selbst geschieht.

Bereits 1936[3]) waren in Dahlem (52,38° geometrische Breite) systematische Intensitätsunterschiede der Tagesmittel aus Süd gegen Nord und West gegen Ost beobachtet worden. Ihre Deutung als gewöhnliche erdmagnetische Effekte erschien wegen der Lage des Beobachtungsortes über 50° geometrische Breite ausgeschlossen. So wurden die Differenzen der Tagesmittel qualitativ durch nicht zu weit vom Himmelsäquator entfernte Strahlungsquellen zu erklären versucht, die im Tagesverlauf etwa wie Sterne am Himmel auf- und absteigen unter Berücksichtigung der erdmagnetischen Ablenkung ihrer Strahlen. Die Intensitätsunterschiede der Tagesmittel sollten also nicht durch Schwankungen des Erdmagnetismus, sondern als Folge der Erdrotation zustande kommen.

Die nunmehr beobachteten systematischen Verschiebungen der Eintrittszeiten der Extreme im Tagesverlauf für die verschiedenen Azimute weisen deutlich auf eine entsprechende Erklärung hin: Daß nämlich zu bestimmten Tageszeiten etwas stärkere Einstrahlung aus bevorzugten Richtungen erfolgt. Diese leichte Asymmetrie in Erdnähe auf wirkliche vorhandene Asymmetrien der Strahlungsverteilung im Weltenraum zu deuten, dürfte allerdings erst dann angängig erscheinen, wenn es sich als unmöglich erweisen sollte, sie durch das Verhalten des erlaubten Kegels des äußeren sonnenmagnetischen Feldes zu erklären, bzw. aus dessen Zusammenwirken mit dem Störmerkegel des erdmagnetischen Feldes. Es kann sich nicht um einen gewöhnlichen erdmagnetischen Effekt allein handeln, der durch den Tagesgang der erdmagnetischen Elemente hervorgerufen wird, weil auch diesmal wieder der Süd-Nord-Überschuß der Tagesmittel aus den insgesamt verfügbaren 24 Rotationen 1,2 Proz. beträgt, also von gleicher Größe wie der West-Ost-Überschuß von 1,2 Proz. ist. Es müßte sonst das sogenannte Knie des Breiteneffektes, das bisher nur unter 50° geomagnetischer Breite beobachtet wurde, über 52,38° sich erstreckend anzunehmen sein. Welcher Deutung der Vorzug zu geben ist, werden Rechnungen mit umfassenderem Material, das weiter zuwächst, zu entscheiden haben.

Berlin-Dahlem, den 10. Februar 1941.

3) W. Kolhörster und L. Jánossy, Zeitschr. f. Phys. **101**, 418, 1936.

(Eingegangen 11. Februar 1941)

BESPRECHUNGEN

Sämtliche in diesem Heft besprochenen oder vom Verlag angezeigten Bücher sind in allen deutschen Buchhandlungen zu erhalten

J. M. Bijvoet, N. H. Kolkmeijer, C. H. Mac Gillavry, Röntgenanalyse von Kristallen. Gr.-8°. 228 Seiten mit 200 Fig. Berlin 1940. Julius Springer. Preis RM 19.80.

Wenn man vor Erscheinen des Buches von Bijvoet und Mitarbeitern, von Studenten oder sonstigen Leuten, die den Wunsch hatten, in Methoden und Ergebnisse der Kristallstrukturforschung einzudringen, gefragt wurde: „Nach welchem Buch kann man sich möglichst schnell die wichtigsten Grundlagen dieses Gebietes aneignen", so war die Beantwortung dieser Frage schwer. Es fiel zwar leicht, eine Reihe sehr guter Werke und Handbücher aufzuzählen, aber man mußte meist dazu bemerken, daß diese Bücher in der Auswahl des Stoffes für den Anfänger teils zu reichhaltig, teils zu speziell waren und beim Leser bereits eine gewisse praktische Erfahrung voraussetzen oder ihn zwingen, sich diese Erfahrung durch mühseliges und zeitraubendes Studium zu erarbeiten. Insbesondere bestand für den Chemiker ein ausgesprochener Mangel an einem Buch, welches ihn möglichst anschaulich in die Methoden der Strukturforschung, diese für ihn immer wichtiger gewordene Hilfswissenschaft, einführen könnte.

Diese Lücke ist in hervorragender Weise durch das Buch von Bijvoet ausgefüllt worden: Die Grundlagen und das wichtigste Rüstzeug werden ausführlich besprochen, Spezielles wird im Anhang oder Anmerkungen gegeben bzw. es wird auf andere Darstellungen verwiesen.

Es ist bewundernswert, wie die Verfasser es verstanden haben, Fragen, die erfahrungsgemäß dem Anfänger Schwierigkeiten bereiten, derart anschaulich darzustellen, daß der Leser gar keine Schwierigkeiten empfinden wird. Als Beispiel sei die elegante Ableitung des für Strukturbestimmungen wichtigsten Intensitätsfaktors, des Strukturfaktors genannt. Die Anschaulichkeit wird wesentlich dadurch mit erreicht, daß typische Röntgenaufnahmen mit ihrer rechnerischen Auswertung den einzelnen Abschnitten beigegeben werden. (Zweckmäßig wäre vielleicht noch die Mitteilung der Auswertung eines nichtkubischen Pulverdiagramms gewesen. Auch wäre bei der Besprechung der Extinktion ein Hinweis auf die von Renninger gefundene „Umweganregung" sowie auf die „Kossel-Linien" wünschenswert.)

Einem ersten Teil über die Methoden der Röntgenanalyse (S. 10–105) folgt ein zweiter über die Ergebnisse der Röntgenanalyse (S. 106—185), in welchem, unterstützt durch ausgezeichnete Strukturabbildungen, eine Reihe wichtiger kristallchemischer Begriffe erläutert wird. Auch werden viele wichtige Strukturtypen und ihre Beziehungen zueinander in sehr anregender Weise besprochen. Behandelt wurden anorganische (u. a. speziell die Dihalogenide und Silikate) sowie organische Verbindungen.

Die Ausstattung des Buches ist vorzüglich.

F. Laves

W. Hanle, Künstliche Radioaktivität und ihre kernphysikalischen Grundlagen. 8°. VIII und 114 Seiten. Mit 7 Tafeln und 40 Abbildungen. Jena 1939. Gustav Fischer. Preis br. RM 12.—.

„Die Naturwissenschaften haben in unserem Jahrhundert einen ungeheuren Aufschwung genommen." Wenn W. Hanle sein Buch über „Künstliche Radioaktivität" mit diesem Satz beginnt, so fragt man sich, an welchen Leser er sich wendet, dem dies verborgen geblieben wäre. Diese Frage verläßt uns nicht für einen großen Teil des Buches, das es zunächst unternimmt, in 30 Seiten Atom- und Kerntheorie zu überschlagen und in weiteren 16 die experimentellen Methoden der Kernumwandlungsphysik abzuhandeln. Dem Experimentator und Theoretiker kann dabei nichts Neues, dem Nichtfachmann keine Klarheit geboten werden. Primitivität der Darstellung und Vergleiche geben noch keine Anschaulichkeit etwa bei folgender Beschreibung des Kernspins: „Die Erdrotation ist uns etwas Selbstverständliches, aber auch die Kerne können um sich rotieren. Der Drall gehört zu den Kerndaten ebenso wie Ladung und Masse." Wenn Kernregeln folgendermaßen dargestellt werden: „Von Sauerstoff an sind die Kerne mit zwei überschüssigen Neutronen abwechselnd stabil und instabil" oder „Isobare Elemente liegen sehr selten benachbart (Mattauchsche Regel)", so kann weder Autor noch Leser diese Sätze verstehen. Im experimentellen Teil heißt es: „Diese (Elektronen) erzeugen durch Stoßionisation Ionen, welche vom elektrischen Feld erfaßt und ... beschleunigt werden, gleichzeitig werden sie durch das Magnetfeld gekrümmt ...". Ionen krümmen sich aber nicht.

In der zweiten Hälfte des Buches sind die experimentellen Ergebnisse der Kernbeschießung zusammengestellt und beschrieben unter Bevorzugung der künstlichen Radioaktivität. Die begonnene oder erhoffte praktische Verwertung der künstlichen Radioaktivität wird angedeutet. Es wird in dem Buch nur zum Teil gezeigt, weswegen wir Kernphysik treiben. Die erkenntnistheoretischen oder kosmogonischen Fragestellungen würden wohl die meisten Leser nicht gleichgültig lassen, die überhaupt in ein Gebiet eindringen, das dem bürgerlichen Alltag und selbst den meisten Zweigen der modernen Technik so fern liegt.

Das Buch gewinnt durch übersichtliche Tabellen und Abbildungen und durch das Schrifttumsverzeichnis, das den Weg zu tieferer Erkenntnis zeigt. Es zeichnet sich durch eine hervorragende Ausstattung aus.

W. Wefelmeier

G. Jander und H. Spandau, Kurzes Lehrbuch der anorganischen Chemie. 436 Seiten mit 106 Abbildungen. Julius Springer. Berlin 1940. Preis brosch. RM 6.60, gebunden RM 7.50.

Mit dem vorliegenden Lehrbuch geben die Verfasser dem Chemiestudenten in den ersten Se-

mestern, besonders aber denjenigen, denen die Chemie später als Hilfswissenschaft zu dienen hat, einen außerordentlich klaren und lebendig geschriebenen Leitfaden in die Hand, der sich bald nicht nur wegen seines niedrig gehaltenen Preises durchsetzen wird. Die lange Vorlesungspraxis, aus der heraus das Buch entstanden ist, bürgt dafür, daß die im Vergleich zu anderen Lehrbüchern manchmal veränderte Gliederung notwendig und erwünscht ist. Die Einfügung oder der Anhang einer Reihe von Abschnitten über heute besonders wichtige Teilgebiete, z. B. Düngemittel, Radioaktivität, intermetallische Verbindungen, intermetallische Phasen, Reaktionen im festen Zustand, Geochemie u. a. geben dem Buch über seine didaktischen Vorzüge hinaus viel Anregendes, so daß seine Lektüre auch dem Fernerstehenden wertvoll sein wird und darum empfohlen werden muß.

F. Rogowski

B. Lange, Die Photoelemente und ihre Anwendung. Gr.-8°. VI u. 144 S. Mit 104 Abb. 2. verbesserte Aufl. Johann Ambrosius Barth. Leipzig 1940. Kart. RM 9,60.

Nachdem schon vor knapp einem Jahr der zweite Band von Langes ausgezeichnetem Buche in neuer Auflage erschienen ist, liegt nunmehr auch der erste Band, über den seinerzeit in dieser Zeitschrift, 37, 352 (1936), ausführlich berichtet wurde, in zweiter Auflage vor. Die Erweiterungen umfassen 11 Textseiten, 4 Abbildungen und 23 Literaturzitate und betreffen vor allem jene Arbeiten, die dazu beigetragen haben, unsere Vorstellungen über das Wesen des Halbleiterphotoeffektes zu klären, wie z. B. die neueren Untersuchungen von Mönch über die Parallele zwischen dem thermoelektrischen und dem photoelektrischen Effekt am Cu_2O. Ferner Arbeiten über den Einfluß verschiedenfarbigen Zusatzlichtes, die Proportionalität des Photostromes bei geringer Beleuchtungsstärke, den Reststrom nach Verdunkelung der Zelle, die Erzeugung künstlicher Sperrschichten, die Ultraviolettempfindlichkeit der Selen-Photoelemente und ein neues Kupfersulfid-Photoelement. Berücksichtigt wurden fernerhin Arbeiten, in denen die früheren Ergebnisse ergänzt und vervollständigt wurden.

Angesichts der ständig wachsenden Bedeutung der Photoelemente für Laboratorium und Technik ist dem grundlegenden Werke Langes die größte Verbreitung zu wünschen. Hans Thirring

Ernst Lübcke, Schallabwehr im Bau- und Maschinenwesen. Gr.-8°, VI und 166 Seiten mit 145 Abb. Berlin 1940. Julius Springer. Geh. RM 15.—, geb. RM 16.—.

Das vorliegende Buch ist entstanden aus einer vom Berliner Bezirksverein des VDI zusammen mit dem Außeninstitut der Technischen Hochschule veranstalteten Reihe von Vorträgen, deren Inhalt hauptsächlich durch die verdienstvolle Arbeit des Herausgebers in zweckmäßiger Weise ergänzt, erweitert und aufeinander abgestimmt wurde. Dementsprechend sind die einzelnen Teilgebiete in jeweils gesonderten, von verschiedenen Fachleuten bearbeiteten Abschnitten behandelt.

Ernst Lübcke behandelt zunächst die wissenschaftlichen Grundlagen der Schalltechnik, indem er sowohl auf die Grundbegriffe der physikalischen, als auch der physiologischen Akustik eingeht und anschließend die für akustische Messungen gebräuchlichen Meßgeräte, wie Schalldruckmesser, Geräuschmesser und logarithmisches Voltmeter unter besonderer Berücksichtigung des Dämpfungsschreibers beschreibt. Abschließend werden noch die Verfahren zur Bestimmung der Schalleistung sowie der Frequenzverteilung der Schallenergie erörtert.

Erwin Meyer gibt eine Darstellung des schalltechnischen Prüfwesens, wobei er einerseits die rein physikalischen Meßverfahren; wie die Prüfung durch Beklopfen, die Bestimmung der elastischen Eigenschaften von Werkstoffen (Eigenschwingung, Elastizitätsmodul, Dämpfung) und des Strömungswiderstandes (insbesondere in porösen Stoffen) sowie die Werkstoffprüfung mittels Ultraschall behandelt und andererseits die technischen Verfahren zur Bestimmung der Luftschalldämmung, der Körperschalldämmung und des Schallschlukkungsgrades angibt.

Lothar Cremer schildert in eingehender Darstellung die physikalischen Grundlagen der Schallabwehr im Hochbau, indem er, ausgehend von den Grundbegriffen der Luftschalldämmung, die Wege für die Luftschallübertragung im einzelnen erörtert und abschließend die Trittschallerregung und -messung behandelt.

Wilhelm Dürrhammer berichtet alsdann über die praktische Schallabwehr im Hochbau, Werner Zeller, dessen Vortrag von E. Lübcke für den Druck überarbeitet wurde, desgleichen für das Maschinenwesen und Werner Pienig bei Fahrzeugen. Alle drei Abschnitte geben einen umfassenden Überblick über die jeweils behandelten Gebiete.

Zum Schluß ist dem Buch eine von Ernst Lübcke zusammengestellte Übersicht der wichtigsten Formeln und Tabellen über Schallgeschwindigkeit, Schallwellenwiderstände, Schallfeldgrößen, Schwingungszahlen, Schalleistungen, technisch bedeutsame Lautstärken, Dezibel und Phon sowie die Eigenschwingungen von Hohlräumen und Körpern angefügt.

Zusammenfassend ist zu sagen, daß das Buch sich im wesentlichen an den mit Schallabwehr befaßten Techniker wendet. Für den Physiker sind demgemäß der vierte, fünfte und sechste Abschnitt, in denen die hauptsächlich den Techniker interessierenden Fragen behandelt werden, nur von begrenztem Interesse, abgesehen vielleicht von Fragen, die sich aus dem Bau und der Einrichtung von Laboratorien und Instituten ergeben. Demgegenüber bieten jedoch die drei ersten sowie der letzte Abschnitt auch für den Physiker, insbesondere den Akustiker eine gute Übersicht über den derzeitigen Stand des behandelten Wissensgebietes und geben ihm eine brauchbare Zusammenstellung wertvollen Materials an die Hand. Karl Schoeps

G. Wassermann, Texturen metallischer Werkstoffe. Gr.-8°. VI und 194 Seiten. Mit 184 Abbildungen. Berlin 1939. Julius Springer. Geb. RM 19.80.

Die Art der Orientierung der einzelnen Kristalle in einem Metall wird je nach der Entstehung als Wachstums-, Verformungs- und Rekristallisationstextur bezeichnet. Von diesen sind die Wachstumstexturen der Erforschung am leichtesten zugänglich, jedoch für die Technik von geringer Bedeutung. Die technisch wichtigen Verformungs- und

Rekristallisationstexturen beruhen auf der plastischen Deformation der Metallkristalle, einer Erscheinung, deren Studium schon beim Einkristall Schwierigkeiten bereitet und bei den vielkristallinen Aggregaten der Metalle fast auf eine reine Tatsachenbeschreibung hinausläuft.

Der Verfasser entschloß sich im wesentlichen für die Behandlung der technisch wichtigen Texturen. Ihrer Beschreibung und der Erläuterung der Untersuchungsmethoden ist ein ausführliches Kapitel über die Zusammenhänge zwischen Textur und Eigenschaften der metallischen Werkstoffe hinzugefügt.

Leider sind einige Stellen etwas flüchtig ausgefallen. Besonders die Anwendung der kristallographischen Begriffe läßt manches zu wünschen übrig.

Die Ausstattung des Buches ist vorzüglich.

Menzer

F. Raaz und H. Tertsch, Geometrische Kristallographie und Kristalloptik und deren Arbeitsmethoden. Gr.-8°. IX und 215 Seiten. Mit 260 Textabbildungen. Wien 1939. Julius Springer. Brosch. RM 18.60.

In den letzten 5, 6 Jahren erschienen mehrere Lehrbücher der Mineralogie entweder neu oder in Neubearbeitung, die in der gebräuchlichen Weise etwa zur Hälfte der Kristallographie gewidmet sind. Der kristallographische Teil bringt neben der Formenlehre einigermaßen ausführlich die Kristalloptik und etwas kürzer die übrige Kristallphysik. Alles ist auf das Verständnis des speziell mineralogischen Teils zugeschnitten und auf Kosten der Ableitung kristallographischer Gesetze knapp gehalten.

Das vorliegende Buch unterscheidet sich von den eben erwähnten in zwei Beziehungen: es verzichtet auf den speziellen Teil und die Kristallphysik außer der Optik und baut die Anleitung zu praktischer Arbeit etwas stärker als gewöhnlich aus. Die Ableitungen der Gesetze kommen auch hier zu kurz. So fehlen die Ableitungen der Zonengleichung, der möglichen Kombinationen der Symmetrieachsen, der 32 Kristallklassen, der Fletcherschen Indikatrix usw.

Zahlreiche Ungenauigkeiten der Ausdrucksweise erschweren das Verständnis der betroffenen Stellen. Zum Beispiel wird der Ausdruck „Flächenform" nicht nur für die Gesamtheit der infolge der Symmetrie gleichwertigen Flächen, sondern auch für einzelne Flächen (S. 41) und für Flächengestalt (S. 55) gebraucht. Das Symbol (*hkl*) wird für die Flächenform anstatt, wie üblich, für die einzelne Fläche gebraucht. Das Symmetriezentrum kann keine Spiegelung bewirken, wie auf S. 44 behauptet wird. Zwei dreizählige Achsen unter 109° 28′ bedingen allein das Auftreten von zwei weiteren; eine zweizählige Achse braucht dazu nicht herangezogen zu werden (S. 94). Die Interferenz, Brechung und Reflexion der Lichtwellen sollte man nicht als Wellenmechanik bezeichnen (S. 125, 130, 141). Ein Kristall wird bei der Bestimmung der Lichtbrechung mittels der Totalreflexionsmethode nicht auf die Glashalbkugel durch einen Flüssigkeitstropfen aufgekittet, sondern der Tropfen soll die Luftschicht zwischen Kristall und Halbkugel ersetzen (S. 135). Der Brechungsindex γ ist nicht der reziproke Wert der zugehörigen Wellengeschwindigkeit c, sondern gleicht der Lichtgeschwindigkeit im Vakuum c_0, dividiert durch c: Eine Erklärung der Polarisation durch Spiegelung, wie sie auf S. 142 gegeben wird, ist mindestens nicht mehr zeitgemäß.

Unverständlich sind Sätze wie der einleitende zum Abschnitt B, 1d: „Sind die drei Räumrichtungen im Kristall geometrisch gleichwertig, so herrscht nur Einfachbrechung, da kein Anlaß zu optischer Anisotropie gegeben ist"; danach wären auch hexagonale und rhomboedrische Kristalle optisch isotrop.

Menzer

NACHRICHTEN

Dozenturen: An der Technischen Hochschule Stuttgart Dr. Albert Kochendörfer für Atomphysik, an der Technischen Hochschule Hannover Dr. Friedrich Breyer für Ausgewählte Kapitel der Geophysik, an der Landwirtschaftlichen Fakultät der Universität Bonn Dr. Beling für Chemie und chemische Technologie, an der Universität Breslau Studienrat Dr. Werner Kliefoth für Schulphysik, an der Technischen Hochschule Aachen Dr. Oskar Glemser für anorganische, Elektro- und Kolloidchemie, an der Deutschen Technischen Hochschule Prag Dr. Ernst Eigenberger für Chemie, an der Universität Berlin Dr. Karl Wirtz für theoretische Physik, an der Universität Leipzig Dr. Hans Richter für Mathematik, an der Universität Breslau Dr. Fritz Bopp für Physik.

Ernannt: Der ord. Professor der physikalischen Chemie an der Technischen Hochschule Aachen Dr. Hermann Ulich in gleicher Eigenschaft an der Technischen Hochschule Karlsruhe, der Dozent für Biophysik an der Universität Berlin Dr. Ing. Hans Schreiber zum a. o. Professor ebenda, der nichtbeamtete a. o. Professor für Agrikulturchemie an der Universität Gießen (beurlaubt an die landwirtschaftliche Hochschule Ankara) Dr. Valentin Horn zum a. o. Professor im Reichsdienst, der außerplanmäßige Professor an der Universität Köln Dr. Kurt Alder zum ord. Professor für Chemie und chemische Technologie ebenda, der Dozent der Mathematik an der Universität Berlin Dr. Ott-Heinrich Keller zum a. o. Professor ebenda, der Dozent an der Universität Jena Dr. Ing. Georg Goubau zum a. o. Professor für angewandte Physik ebenda, der Dozent für organische Chemie, insbesondere Gerbstoffchemie an der Technischen Hochschule Dresden Dr. Ing. Ludwig Reichel zum a. o. Professor ebenda, der Honorardozent für mathematische Statistik an der Technischen Hochschule Wien Dr. Franz Knoll zum a. o. Professor für Mathematik ebenda, der a. o. Professor an der Universität Graz Dr. Karl Brauner zum ord. Professor für Mathematik ebenda.

Gestorben: Der ord. Professor der anorganischen und physikalischen Chemie an der Technischen Hochschule Darmstadt Dr. Eduard Zintl, der frühere Honorarprofessor der chemischen Physiologie an den Universitäten München und Leipzig Geheimrat Dr. Oskar Loew in Berlin.

Ehrung: Dem Direktor des Kaiser-Wilhelm-Institutes für Chemie in Berlin-Dahlem Professor Dr. Otto Hahn wurde der Coppernicus-Preis der Universität Königsberg für 1941 verliehen.

Verantwortlicher Schriftleiter: i. V. Dr. Ludwig Bewilogua, Berlin. — Für den Anzeigenteil verantwortlich: A. Plohmann, Leipzig. — Verlag S. Hirzel, Leipzig C 1, Königstr. 2. — Druck: Bibliographisches Institut AG., Leipzig. — Zur Zeit gilt Anzeigenpreisliste 3. — Printed in Germany.